Vorteile der mikroprozessorgesteuerten HPLC bei photokinetischen Untersuchungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Thomas Klink
aus Plettenberg

1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536517_0009

Vorteile der mikroprozessorgesteuerten HPLC

bei photokinetischen Untersuchungen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Thomas Klink

aus Plettenberg

1984

Tag der mündlichen Prüfung :	27. 11. 1984
Dekan :	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter :	Prof. Dr. G. Gauglitz
2. Berichterstatter :	Prof. Dr. D. Oelkrug

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Gauglitz,

danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein ständiges Interesse an ihren Problemen und seine wertvollen Ratschläge.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für viele Anregungen und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. W. Göpel danke ich für die Unterstützung durch Institutsmittel.

Ein Teil der in dieser Arbeit dargelegten Untersuchungen und Ergebnisse ist in folgenden Artikeln publiziert :

G. Gauglitz, R. Goes, T. Klink, G. Krabichler, D. Oelkrug, "Possibilities of Kinetic Analysis of Micellar Solutions by use of Microprocessor-Controlled UV/VIS-Spectrometry" Fresenius Z. Anal. Chem. 311, 443 (1982)

E. Friz, G. Gauglitz, T. Klink, A. Lorch "Measurements of Fast Changes in Absorption and Fluorescence Spectra Using an OMA-System", Comp. Enh. Spectr. 1, 49 (1983)

G. Gauglitz, T. Klink, "Application of Derivative Spectroscopy to Photokinetics", Z. Phys. Chem. N. F., 126, 177 (1981)

G. Gauglitz, T. Klink and W. Schmid, "High pressure liquid chromatography in photokinetics", J. Photochem. 22, 285 (1983)

G. Gauglitz, T. Klink und W. Schmid, "Untersuchung der Photochemie von Polyenen mit Hilfe von mikroprozessor-gesteuerter HPLC", Fresenius Z. Anal. Chem. 318, 298 (1984)

G. Gauglitz, T. Klink und W. Schmid, "Mikroprozessor-gesteuerte Datenerfassung und Auswertung photochemischer Reaktionen über HPLC-Messungen", Fresenius Z. Anal. Chem. 318, 296 (1984)

G. Gauglitz, T. Klink, A. Lorch, "Erweiterung der Steuerung und Datenerfassung eines kommerziellen Spektralphotometers für kinetische Untersuchungen durch einen Mikroprozessor", 13. Spektrometertagung, Walter de Gruyter & Co., Berlin New York (1981)

G. Gauglitz, T. Klink und A. Lorch, "Möglichkeiten in Analytik und Kinetik durch mikroprozessorgesteuerte UV/VIS-Spektrometer" Fresenius Z. Anal. Chem. 319, 364 (1984)

Abstract

Klink, Thomas

Vorteile mikroprozessorgesteuerter HPLC bei photokinetischen Untersuchungen

Die Auswertung komplexer photochemischer Reaktionen setzt die Kenntnis der Anzahl der entstehenden Produkte und deren Änderung in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtmenge voraus. Daher wurden bei einem konstanten Lichtstrom I_0 die Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit verfolgt. Aus Extinktionsmessungen, die nicht stoffspezifische Messwerte liefern, können auf Grund der linearen Abhängigkeiten zwischen den Konzentrationsänderungen der einzelnen Reaktanden, die zur Mechanismusaufklärung erforderlichen Kenngrößen nicht berechnet werden. Andererseits ist eine Bestimmung der Extinktion der Reaktionslösung zur Berechnung der absorbierten Lichtmenge immer dann nötig, wenn die Lösung nicht total absorbiert.

Die Zahl entstehender Komponenten ist über Trennmethoden zu bestimmen. Bei Verwendung eines UV/VIS-Detektors kann aus den Meßwerten die Extinktion der Lösung und damit auch die absorbierte Lichtmenge errechnet werden. Zur Verfolgung der Konzentrationsänderungen muß eine Trennung zu vielen Reaktionszeitpunkten gemessen und ausgewertet werden. Da zur Mechanismusaufklärung je nach Komplexität zwischen 50 bis über 100 Einzeltrennungen erforderlich sind, wurde eine Meßanlage aus HPLC-Komponenten, gekoppelt mit einem Rechner, aufgebaut. Mit dieser Anlage werden präzisere Photozeiten, eine bessere Reproduzierbarkeit der Messungen und außerdem eine wesentliche Arbeitserleichterung erreicht. Mittels des Rechners können - nach Ausbau mit einer Videographik - die Meßwerte ausgewertet und dargestellt werden.

Die Auswerteverfahren sind theoretisch dargelegt und an Hand der Photoreaktion des Stilbens in Lösung überprüft worden. Der UV-Laserfarbstoff Stilben-1 wurde ebenfalls mit photokinetischen Messungen untersucht.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1. Einleitung		9
2. Theoretische Grundlagen		14
2.1	Photochemische Quantenausbeuten	14
2.1.1	Zusammenfassung	18
2.2	Konzentrationsbestimmung aus stoffspezifischen Meßwerten	20
2.3	Konzentrationsbestimmung aus HPLC-Messungen in einem geschlossenen Photoreaktionssystem	23
2.4	Einfluß von statistischen Meßfehlern und Rechenungenauigkeiten auf die Auswertung kinetischer Messungen	27
2.4.1	Möglichkeiten des Ausgleichs statistischer Meßfehler	29
2.4.2	Simulation theoretischer Spektren und Test von Ausgleichsverfahren	33
2.4.3	Einfluß von Rundungsfehlern und der Rechnerungenauigkeit beim Runge-Kutta-Verfahren	44
2.4.4	Integration mit dem Splaus-Verfahren	50
3. Untersuchungen am Laserfabstoff Stilben-1		52
4. Reaktionsverfolgung mit HPLC bei der Stilben-Photoreaktion		65

5. Laborrechner 75

5.1 Einleitung 75

5.2 Betriebssystem 85

5.3 Programmerstellung für Laboranwendungen 90

5.4 Rechnergesteuerte Meßverfahren zur kinetischen Analyse von Reaktionssytemen in Lösung 93

5.5 Programme 96

6. Experimentelles 99

6.1 Geräte 99

6.2 Absorptionsmeßanlage für geräteexterne Bestrahlung im Umpumpbetrieb 101

6.3 HPLC-Meßanlage zur automatischen Chromatogrammaufnahme und -speicherung 106

6.4 Stabilität des Primärlasers 109

7. Literatur 112

1. Einleitung

Laser werden in sehr unterschiedlichen Bereichen eingesetzt, so in der Materialbearbeitung wie der Datenübertragung. Die hohe Energiedichte, die mit Lasern erreicht werden kann, wird einmal zum Schneiden von Blechen wie auch zur Datenübertragung mit Lichtleitern auf große Entfernungen genutzt. Für viele Anwendungsfälle gibt es eigene Typen von Lasern. Ein besonders für den Chemiker interessanter Typ ist der Farbstofflaser, der, angeregt durch eine andere Lichtquelle, bei unterschiedlichen Wellenlängen kohärentes Licht emittieren kann. Farbstofflaser stellen Lichtquellen variabler Wellenlänge dar, die einerseits als frequenzkonstante Quellen in der hochauflösenden Spektroskopie einsetzbar sind und zum anderen auch als intensive Strahlungsquellen für Photochemie und Stabilitätsuntersuchungen genutzt werden können. Bei ihnen ist im Gegensatz zu Quecksilberlinienlampen, eine lückenlose Variation der Wellenlänge des die Photoreaktion auslösenden Lichtes möglich. So kann bei Photoreaktionen in Lösung durch Variation der Bestrahlungswellenlänge die Produktausbeute verbessert und bei Reaktionen im Gaszustand sogar ein bestimmtes Isotop ein und desselben Moleküls gezielt aktiviert werden.

Bei der Photochemie mit Laserlicht ist eine Wellenlängeneinstellung bis in den UV-Bereich erstrebenswert. Hier wirft jedoch die Stabilität der Laserfarbstoffe noch Probleme auf, da die Anregungsenergien in einen Bereich kommen, der unerwünschterweise auch den Farbstoff reagieren läßt. Als Anregungslichtquellen bei neueren Farbstofflasern werden Excimer- oder Stickstofflaser verwendet. Sie arbeiten pulsförmig und ihre Anregungswellenlänge kann durch Variation der Gasfüllung in größeren Wellenlängenschritten geändert werden. Als Stabilitätskriterien für laserfähige Farbstoffe werden oft Zersetzungsraten, bezogen auf die Anregungswellenlänge, angegeben. Diese sind zwar zur Charakterisierung der zeitlichen Abnahme der Laserausgangsleistung geeignet, lassen jedoch keinerlei Rück-

schlüsse auf ablaufende Reaktionen und entstehende Produkte zu, mit deren Hilfe durch gezielte chemische Modifikationen Verbesserungen möglich wären.

Die Kenntnis der Reaktionskinetik der ablaufenden Photoreaktion und die Bestimmung der zugehörigen Konstanten - den partiellen photochemischen Quantenausbeuten und Extinktionskoeffizienten - erlaubt dagegen gezielt Eingriffe im Farbstoffmolekül vorzunehmen. Daher wurde die Photoreaktion des Laserfarbstoffes Stilben-1 - eines gängigen Laserfarbstoffes, der Laseraktivität zwischen 395 und 440 nm zeigt - bei Anregung mit einem gepulsten Stickstofflaser durch Umpumpen in einer Durchflußküvette UV/VIS-spektroskopisch vermessen. Die Reaktion von Stilben-1 wurde nun auch mit der Photoreaktion bei kontinuierlicher Bestrahlung durch eine Quecksilberlinienlampe-Metallinterferenzfilter-Kombination verglichen. Da die Intensität der Quecksilberlampe weit niedriger lag als die des Lasers, mußte die Konzentration bei dieser Messung auf ein fünfzigstel reduziert werden. Die Auswertung der spektroskopische Reaktionsverfolgung lieferte in beiden Fällen eine nicht einheitliche komplexe Photoreaktion, sodaß die gewünschten Konstanten aus den Messungen nicht bestimmt werden konnten. Der qualitative Verlauf beider Reaktionsspektren ist jedoch so ähnlich, daß von gleichem Reaktionsgeschehen ausgegangen werden kann.

Bei einer kombinierten Absorptions-Emissions-Messung am Laser wurde festgestellt, daß die Laserausgangsleistung zu Reaktionsbeginn bei Stilben-1 beträchtlich absinkt, obwohl keine großen Unterschiede im Absorptionsverhalten zu messen sind. Ursache hierfür sind oft durch Licht ausgelöste innermolekulare Umlagerungen zu Produkten, die sich von der Ausgangssubstanz in ihrem Spektrum nur wenig unterscheiden. Das erschwert die kinetische Reaktionsverfolgung durch Absorptionsspektroskopie beträchtlich, da nur sehr geringe Extinktionsdifferenzen auftreten. Andererseits sinkt aber die Laserleistung, da bei der Umlagerung nichtfluoreszierende Produkte entstehen. Diese können im gleichen Bereich wie der Laserfarbstoff absorbieren,

daher einen Teil der Anregungsenergie verschlucken, und auch zusätzlich die Fluoreszenz löschen.

Eine Verfolgung der Produktbildung während der Reaktion ist unumgänglich. Kennt man die störenden Reaktionsprodukte, ist man in der Lage, einerseits durch Wahl der Reaktionsbedingungen und zum anderen auch mit gezielten Modifikationen am Molekülgerüst, eine unerwünschte Bildung von Zersetzungsprodukten zurückzudrängen. Wesentlicher Teil der Arbeit ist daher die Entwicklung einer kinetischen Untersuchungsmethode, die eine Bestimmung der Zahl der entstehenden Produkte und deren Konzentrationsänderung mit der Zeit, sowie der Extinktionskoeffizienten der reagierenden Substanzen, in komplexen Photoreaktionen bei praktikablem Meßaufwand ermöglicht.

Eine solche komplexe photochemische Reaktion ist über partielle, differentielle Quantenausbeuten mathematisch gut zu beschreiben. Mittels dieser Gleichungen ist es möglich - falls die Reaktionskonstanten und Extinktionskoeffizienten bestimmt wurden - Änderungen im Reaktionsverhalten durch Variation von Anregungswellenlänge oder Intensität über den gesamten Reaktionsverlauf vorauszuberechnen. Um diese Größen aus Messungen mit nicht stoffspezifischen Meßwerten, wie sie z.B. die Extinktionswerte in UV/VIS-spektroskopischen Messungen darstellen, berechnen zu können, muß zuvor mit anderen Untersuchungsmethoden der Mechanismus aufgeklärt und müssen die Extinktionskoeffizienten bei einer ausreichenden Zahl von Wellenlängen bekannt sein. Durch die oft sehr ähnliche Struktur der Produkte und die daraus resultierenden geringen Differenzen in deren Extinktionskoeffizienten, ist aber, auch bei Kenntnis aller Eichgrößen, auf Grund von überlagerten statistischen Meßfehlern, eine hinreichend genaue Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und partiellen Quantenausbeuten unmöglich.

Die Bestimmung der Zahl der Produkte und deren zeitlicher Änderung gelingt mit Trennmethoden. Von mehreren getesteten Verfahren wie der Dünnschicht- , der Mitteldruck-Säulen- und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) hat sich nur

letztere als brauchbar erwiesen. Die HPLC mit UV/VIS-Detektion ist bei geringem Probenbedarf und kurzen Analysenzeiten recht genau. Und neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der HPLC, wie die UV-Detektion mit Diodenarrays, die eine spektrale Verfolgung der eluierten Substanzen erlaubt, sowie Mikrosäulen mit minimalem Fluß, die den Lösungsmittelbedarf und die Analysenzeiten drastisch reduzieren, lassen sie als kinetische Untersuchungsmethode in Zukunft noch interessanter werden.

Da eine HPLC-Anlage, die zur Durchführung kinetischer Messungen geeignet ist, nicht kommerziell erhältlich war, wurde sie aus Einzelkomponenten zusammengestellt. Mit ihrer Hilfe können Bestrahlungszeiten gesteuert, Proben zu unterschiedlichen Zeiten auf die Säule gegeben und Chromatogramme registriert und gespeichert werden. Die Steuerung, Datenerfassung und -speicherung übernimmt ein Rechner, dessen Steuerprogramme und Teile der Hardware entwickelt wurden.

Zur Auswertung der kinetischen HPLC-Messungen wurde ein numerisches Verfahren entworfen, das bei Kenntnis der Ausgangskonzentration die Berechnung aller Kenngrößen einer komplexen Photoreaktion gestattet.

Der Rechner diente auch zur Auswertung, Korrektur und Speicherung der Reaktionsspektren und -chromatogramme. Auf ihm wurden Programme zur Generierung synthetischer Meßwerte geschrieben, um Auswerte- und Ausgleichsverfahren auf ihre Eignung zu überprüfen. So können numerische Glättungs-, Differentiations- und Integrationsverfahren auf ihre Brauchbarkeit für die unterschiedlichsten Spektren- und Chromatogrammtypen getestet werden. Dazu wurden Spline-Algorithmen verwendet, die statistische Schwankungen korrigieren. Ziel dieser Verfahren ist es, die Meßgenauigkeit zu erhöhen, um, auch bei fehlerbehafteten Meßwerten, eindeutig zwischen verschiedenen möglichen Mechanismen unterscheiden zu können. Zur theoretischen Erfassung des Einflusses der Meßwertestreuung können simulierten Meßwerten statistische Fehlerschwankungen variabler Streubreite aufgeprägt und kann auf diese Weise der Ein-

fluß der Meßfehler auf die Auswertung quantifiziert werden. Mittels dieser Simulations- und Testverfahren ist auch errechenbar, welche Meßpräzision zur Differenzierung zwischen den in Betracht gezogenen Mechanismen erforderlich ist.

Ziel der Arbeit war es, die in der Theorie entwickelten Methoden der Auswertung und die Differentialgleichungen zur Beschreibung komplexer Photoreaktionssysteme, auf Stabilitätsuntersuchungen an Laserfarbstoffen anzuwenden, die damit verbundenen meßtechnischen Probleme zu lösen und rechnerische Auswerteverfahren dazu zu entwickeln.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Photochemische Quantenausbeuten

Der Umsatz bei photochemischen Reaktionen ist sehr gut durch Differentialgleichungen zu beschreiben [1,2]. Am Beispiel einer Photoisomerisierung A → B über einen Singulettzustand läßt sich der Zusammenhang der Quantenausbeuten - einer auf den Stoffumsatz bezogenen Größe - zu den photophysikalischen Elementarprozessen erkennen. Die Differentialgleichung für diese Reaktion lautet:

$$a = -\varphi_A \cdot I_A. \qquad (2.1)$$

Der Stoffumsatz ist also von der vom Stoff A absorbierten Lichtmenge I_A und einer Proportionalitätskonstante φ_A abhängig. Die Bruttoreaktion, Gleichung (2.1), auch als einfache Photoreaktion bezeichnet, läßt sich in fünf Teilprozesse aufgliedern, die in Tab. 2.1 mit ihren Differentialgleichungen und einem Näherungswert ihrer Halbwertszeiten angegeben sind. Im ersten Prozeß wird das Molekül durch Absorption eines Photons in einen elektronisch und schwingungsangeregten Zustand A" versetzt und geht daraus sehr schnell in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Singulettzustandes A´ über. Die Besetzung

Tabelle 2.1 Elementarprozesse

Elementarschritt	Geschwindigkeitskonstante	Halbwertszeit (sec)
1. $A \xrightarrow{h\nu_1} A''$	I_A	10^{-15} - 10^{-14}
2. $A'' \longrightarrow A'$	$k_2 \cdot a''$	10^{-15} - 10^{-12}
3. $A' \longrightarrow A + h\nu_2$	$k_3 \cdot a'$	10^{-12} - 10^{-6}
4. $A' \longrightarrow A$	$k_4 \cdot a'$	10^{-12} - 10^{-6}
5. $A' \longrightarrow B$	$k_5 \cdot a'$	10^{-12} - 10^{-6}

dieses Zustandes wird von drei konkurrierenden Prozessen entvölkert: der spontanen Emission (Prozeß 3, Fluoreszenz), der strahlungslosen Desaktivierung zum Grundzustand (Prozeß 4) und der Umlagerung zu B (Prozeß 5). Wendet man auf die Konzentration von A´ und A" die Bodensteinhypothese (da" = 0, da´ = 0) an, erhält man durch Koeffizientenvergleich mit Gleichung (2.1):

$$\varphi_A = \frac{k_5}{k_3 + k_4 + k_5}. \qquad (2.2)$$

Dies ist hier sicher zulässig, da durch die kurzen Halbwertszeiten der Elementarprozesse, die Konzentrationen an den Zwischenprodukten A" und A´ sehr gering verglichen mit denen der Reaktionspartner A und B sind. Die photochemische Quantenausbeute φ_A ist also das Verhältnis von der Geschwindigkeitskonstanten im Prozeß 5 - der Umlagerung - zu der Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller von A´ ausgehenden Prozesse. Sie ist direkt mit den photophysikalischen Elementarprozessen verknüpft, wenn auch oft nicht so einfach wie im gewählten Beispiel. Die Quantenausbeute ist in diesem Fall eine von der Intensität des eingestrahlten Lichtes I_0, der Konzentration des Ausgangsproduktes a und der Wellenlänge λ des erregenden Lichtes unabhängige Größe.

Diese Betrachtungen können nicht auf bimolekulare Photoreaktionen ausgedehnt werden, da bei diesen die Quantenausbeuten Funktionen der Konzentration werden. Allerdings sind diese Reaktionen praktisch auszuschließen, da im untersuchten Konzentrationsbereich bimolekulare Reaktionen sehr unwahrscheinlich sind. Allein Reaktionen mit dem Lösungsmittel sind denkbar; dabei kann aber die Konzentration des Lösungsmittels in die Quantenausbeute mit einbezogen werden, da sie sich, auf Grund des großen Überschusses, so gut wie nicht ändert.

Eine Bestimmung von Quantenausbeuten ist also prinzipiell auf zweierlei Art möglich: durch Messung des Stoffumsatzes von A

bei Bestrahlung - wobei die Quantenausbeute direkt erhalten wird - oder durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Elementarprozesse und Berechnung aus deren Verhältnis nach Gleichung (2.2). Letztere Möglichkeit ist sehr aufwendig, da Geschwindigkeitskonstanten im Nano- und Picosekundenbereich gemessen werden müssen, und in die Berechnung einer Quantenausbeute schon im aller einfachsten Fall drei Geschwindigkeitskonstanten eingehen.

Leichter lassen sich Quantenausbeuten aus dem Stoffumsatz in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtmenge bestimmen. Dazu muß mit monochromatischem Licht konstanter Intensität bei definierter Geometrie [2, 3] eingestrahlt werden. Um aus Messungen Quantenausbeuten einfach berechnen zu können, wird zusätzlich davon ausgegangen, daß senkrecht eingestrahlt wird, die Reaktionslösung nicht trüb und die Stoffverteilung homogen ist. Diese Voraussetzungen sind im Experiment unbedingt einzuhalten. Eine ausreichend stabile monochromatische Lichtquelle läßt sich in Form einer Quecksilberlampen-Metallinterferenzfilter-Kombination mit elektronisch stabilisierter Stromversorgung und Quarzoptik realisieren. Mit dieser Strahlungsquelle wurden sowohl die Extinktions-, als auch die chromatographischen Messungen durchgeführt. Bei dem Eximer- oder Stickstofflaser wurde zur leichteren Auswertung vorausgesetzt, daß die Pulsenergie konstant ist (siehe dazu auch Kap. 6.3). Die Geometriebedingungen sind im Experiment durch die Meß- und auch Laserküvetten gut erfüllt, und eine senkrechte Einstrahlung ist in beiden Fällen einstellbar. Eine homogene Stoffverteilung wird durch Miniaturmagnetrührer oder Umpumpen der Reaktionslösung erreicht.

Damit läßt sich die Differentialgleichung (2.1) auswerten; man erhält:

$$\dot{a} = - \varphi_A \cdot \varepsilon'_A \cdot a \cdot 1000 \cdot I_0 \cdot F(E') \qquad (2.3)$$

mit:

$$F(E') = \frac{1 - 10^{-E'}}{E'}. \qquad (2.4)$$

Eine komplexe Photoreaktion besteht nun aus mehreren Teilreaktionen des Typs (2.3). Für eine beliebige Anzahl von Teilreaktionen j läßt sich dies in Matrizenschreibweise darstellen:

$$\bar{a} = \bar{\bar{F}} \cdot \bar{a} \cdot 1000 \cdot I_0 \cdot F(E'). \qquad (2.5)$$

Die Matrix $\bar{\bar{F}}$ enthält als Elemente f_{ij} Produkte der Extinktionskoeffizienten bei der Bestrahlungswellenlänge ε'_i und der partiellen photochemischen Quantenausbeuten φ_i^j:

$$f_{ij} = \varphi_i^j \cdot \varepsilon'_i. \qquad (2.6)$$

Zur Berechnung der $\bar{\bar{F}}$-Matrix müssen die Konzentrationsänderungen $a_i(t)$ aller Stoffe, deren Extinkionskoeffizienten bei der Bestrahlungswellenlänge ε'_i, die Lichtintensität I_0 und die Schichtdicke d bekannt sein.

Für eine Auswertung der Konzentrationsbestimmungen durch spektroskopische Methoden ergibt sich nach Elimination der linearen Abhängigkeiten zwischen den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer und Transformation:

$$\dot{E}^* = (\bar{\bar{Z}}^* \cdot E^* + \bar{\bar{Z}}^* \cdot E^*_\infty) \cdot 1000 \cdot I_0 \cdot F(E'). \qquad (2.7)$$

Die gesternten Größen sind reduzierte Größen, bei denen die linearen Abhängigkeiten in der Transformationsmatrix $\bar{\bar{\varepsilon}}$ eliminiert sind. Die Matrizen $\bar{\bar{F}}$ und $\bar{\bar{Z}}$ gehen durch eine Ähnlichkeitstransformation auseinander hervor:

$$\bar{\bar{Z}}^* = \bar{\bar{\varepsilon}}^* \cdot \bar{\bar{F}}^* \cdot \bar{\bar{\varepsilon}}^{*-1} \qquad (2.8)$$

und haben daher gleiche Spur und Determinante. So kann man bei einer Folgereaktion - bei bekanntem Mechanismus also und wenn zusätzlich die ε_i^-, I_0 und d bekannt sind -, partielle photochemische Quantenausbeuten direkt aus der Messung, ohne Kenntnis der $\bar{\bar{\varepsilon}}^*$-Matrix, berechnen. Messungen dieser Art lassen aber keine Unterscheidung zwischen verschiedenen möglichen Reaktionsmechanismen zu. In Tab. 2.2 sind einige photochemische Mechanismen mit dem Rang S = 2 dargestellt, der als einzige Größe direkt aus spektroskopischen Messungen zugänglich ist [2]. Weitergehende Aussagen sind nur möglich, wenn der Konzentrationsverlauf aller Komponenten $a_i(t)$ bekannt ist.

Für thermische Reaktionen kann Gleichung (2.5) sinngemäß erweitert werden. Dabei gehen zusätzlich stöchiometrische Koeffizienten und die Molekularitäten der einzelnen Teilreaktionen ein. Die Transformation einer solchen Differentialgleichung in Extinktionsänderungen wird recht komplex und eine allgemeine Lösung entsprechend Gleichung (2.7) wird nicht erwartet. Eine Auswertung von Extinktions-Zeit-Messwerten bei überlagerten thermischen Teilreaktionen ist daher für jeden Einzelfall zu lösen.

2.1.1 Zusammenfassung

Der sehr einfach gebauten Differentialgleichung (2.1), die Grundlage aller Quantenausbeutebestimmungen ist, sind die mit ihrer experimentellen Verifizierung verbundenen Schwierigkei-

Tabelle 2.2 Mechanismen mit S = 2

$A \xrightarrow{h\nu} B \xrightarrow{h\nu} C$	$A \xrightarrow{h\nu} B \underset{h\nu}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} C$
$A \underset{h\nu}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{h\nu} C$	$C \xleftarrow{h\nu} A \underset{h\nu}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B$
$A \underset{h\nu}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B \underset{h\nu}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} C$	$A \xrightarrow{h\nu} B \quad C \xrightarrow{h\nu} D$

ten nicht anzusehen. Die differentielle Änderung (da) und die von A absorbierte Lichtmenge I_A können nicht direkt gemessen, sondern müssen durch andere Größen ersetzt werden. Durch die von H. Mauser entwickelten Verfahren der Substitution der Konzentration durch zur ihr direkt proportionale Meßgrößen und der formalen Integration, ist die Gleichung (2.1) bezüglich der differentiellen Konzentrationsänderung da meßtechnisch zu erfassen. Nur unter bestimmten geometrischen Bedingungen kann I_A aus Extinktionsmessungen berechnet werden. Sie ist einer direkten Messung nicht zugänglich, da sie eine Funktion des Umsatzes, des Mediums, des Ortes und einer Eingangsintensität I_0 ist. Wenn eine definierte Geometrie, eine konstante Ausgangsintensität der Lichtquelle und ein schneller Konzentrationsausgleich vorausgesetzt wird, kann I_A durch eine Geometrieformel und die Reaktionszeit substituiert werden. Dadurch wird aber die Differentialgleichung schon für einen Reaktionsschritt so komplex, daß sie nicht mehr geschlossen integrierbar und eine Auswertung nur über numerische formale Integration möglich ist. Im Falle der Laserexperimente wird von einer konstanten Lichtmenge pro Puls ausgegangen; damit kann die Reaktionszeit durch die Pulszahl substituiert werden. Bei Experimenten mit konstanter Pulsfrequenz können jedoch auch "Reaktionszeiten" beibehalten werden.

Dadurch, daß bei vielen Meßverfahren die Meßgröße der Summe der Konzentrationen der Reaktionspartner proportional ist, und die Konzentrationen untereinander - auf Grund der Stoffbilanz - linaer abhängig sind, geht bei der Substitution der Konzentration durch die Meßgröße Information verloren. Mit der Auswertung von Gleichung (2.7) kann man zwar die zeitliche Änderung der Meßwerte exakt beschreiben, nicht jedoch den Reaktionsmechanismus ableiten. Dies ist nur aus stoffspezifischen Meßgrößen möglich.

2.2 Konzentrationsbestimmung aus stoffspezifischen Meßwerten

Die Bestimmung der einzelnen Konzentrationen eines Mehrkomponentengemisches gelingt am einfachsten mit stoffspezifischen Meßgrößen. Sind diese Meßgrößen direkt proportional zur Konzentration - was im folgenden immer vorausgesetzt wird - so gilt:

$$m_i = k_i \cdot a_i . \tag{2.9}$$

Mit (2.9) kann also, unabhängig von allen anderen Konzentrationen, die Konzentration der i-ten Komponente aus dem Meßsignal m_i bei bekanntem Eichfaktor k_i bestimmt werden.

Da bei einer Reaktionsverfolgung aber nicht alle k_i bekannt sind - man kennt meist nur die Konzentration(en) des oder der Ausgangskomponente(n) -, müssen diese aus Mehrfachbestimmungen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen errechnet werden. Im Rahmen der Mechanismusaufklärung werden die zeitlichen Änderungen der Meßsignale m_i registriert - damit hat man die zur Bestimmung der Eichfaktoren k_i erforderlichen Meßwerte. Weil sich die folgenden Ableitungen auf die Massenerhaltung gründen, muß sicher gestellt sein, daß alle beteiligten Reaktionspartner mitvermessen werden. Aus der Stoffbilanzgleichung:

$$a_0 = \sum_{i=1}^{n} a_i , \tag{2.10}$$

die auch für komplexe Photoreaktionen zu jedem Reaktionszeitpunkt gilt, können durch Lösung eines linearen Gleichungssystems die Eichfaktoren k_i erhalten werden. Dazu werden die Konzentrationen in (2.10) nach:

$$a_i = \frac{1}{k_i} \cdot m_i = l_i \cdot m_i \tag{2.11}$$

substituiert und man erhält für m Reaktionszeitpunkte und n beteiligte Stoffe:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_1} \cdot m_{10} &= \frac{1}{k_1} \cdot m_{11} + \ldots + \frac{1}{k_n} \cdot m_{n1} \\ &\vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ \frac{1}{k_1} \cdot m_{10} &= \frac{1}{k_1} \cdot m_{1m} + \ldots + \frac{1}{k_n} \cdot m_{nm} \end{aligned} \tag{2.12}$$

ein inhomogenes lineares Gleichungssystem. Dieses läßt sich in Matrizenschreibweise kürzer darstellen; es gilt:

$$\bar{B} = \bar{M} \cdot \bar{L}. \tag{2.13}$$

Zur Lösung von (2.13) müssen bei n Substanzen mindestens n Bestimmungen durchgeführt sein. Für m = n erhält man ein bestimmtes Gleichungssystem, dessen Lösung:

$$\bar{L} = \bar{M}^{-1} \cdot \bar{B} \tag{2.14}$$

ist und im Falle von m > n ein überbestimmtes System, das mit Hilfe der Gaußschen Normalengleichungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelöst werden kann; es gilt:

$$\bar{N} = \bar{M}^{T} \cdot \bar{M}. \tag{2.15}$$

Aus der inversen Normalenmatrix $\bar{N}$ und der transponierten Meßwertematrix $\bar{M}^{T}$ erhält man den gesuchten Koeffizientenvektor $\bar{L}$:

$$\bar{L} = \bar{N}^{-1} \cdot \bar{M}^{T} \cdot \bar{B}. \tag{2.16}$$

Die Elemente l_i von $\bar{L}$ ergeben nach (2.11) die Konzentrationen der Komponenten

$$a_{ij} = l_i \cdot m_{ij} \tag{2.17}$$

zu jedem Reaktionszeitpunkt j.

Die Konzentrationen $a_i(t)$ können bei kinetischen Untersuchungen aus stoffspezifischen kinetischen Meßgrößen m_i ohne Kenntnis der Eichfaktoren k_i bzw. l_i erhalten werden, wenn die Ausgangskonzentration a_0 bekannt ist. Dazu müssen bei n Reaktionspartnern mindestens n Messungen durchgeführt werden. Die, sogar im Falle komplexer Photoreaktionen, sehr einfache Konzentrationsbilanzgleichung (2.10) kann durch kompliziertere Zusammenhänge ersetzt werden und ist damit auch zur Berechnung der Eichfaktoren bei thermischen Reaktionen geeignet.

2.3 Konzentrationsbestimmung aus HPLC-Messungen in einem geschlossenen Photoreaktionssystem.

Eine chromatographische Trennung kann, bei gelöstem Trennproblem, die stoffspezifischen Meßwerte liefern, mit denen nach Kap. 2.2 eine Reaktionsverfolgung direkt über die Konzentrationsänderungen aller Reaktionspartner möglich ist. Um bei komplexen Photoreaktionen die partiellen Quantenausbeuten berechnen zu können, müssen darüber hinaus auch die Gesamtextinktion E' bei der Bestrahlungswellenlänge λ' sowie die Extinktionskoeffizienten ε_i' der reagierenden Komponenten bekannt sein. Dazu geeignete Meßwerte können aus flüssigkeitschromatographischen Messungen gewonnen werden, wenn mit einem UV/VIS-Detektor bei der Bestrahlungswellenlänge registriert wird. Die experimentell besten Ergebnisse wurden mittels der HPLC erhalten. Daher beschränkt sich die folgende Betrachtung auf Messwerte, die an einer HPLC-Anlage mit UV/VIS-Detektor und automatischer Probenaufgabe in einem geschlossenen Reaktionskreislauf gemessen wurden. Diese Anlage ist in Kap. 6.3 beschrieben und erfüllt die in Kap. 2.1 erwähnten Bedingungen für die Auswertbarkeit photochemischer Reaktionen.

Von der Anlage wird erwartet, daß die aufgegebene Gesamtstoffmenge auch am Säulenausgang detektiert, d.h. keine Substanz des Reaktionsgemisches vollständig retardiert wird. Die Peakflächen A_i - bei Detektion in Extinktion - sollen - bei konstantem Fluß I_F - der Konzentration a_i der Komponente i direkt proportional sein. Dies ist dann erfüllt, wenn die Flußkonstanz der Hochdruckpumpe gut ist, die Säulenkapazität nicht überschritten wird und der Detektor in seinem linearen Bereich arbeitet. Unter diesen Voraussetzungen gilt für die Gesamtextinktion E_i des i-ten Stoffes bei einem Einspritzvolumen V_E:

$$E_i = A_i \cdot \frac{I_F}{V_E}. \qquad (2.18)$$

Dabei ist A_i die zum Stoff i gehörige Peakfläche in Sekunden (Fläche unter der Extinktions-Zeit-Kurve des i-ten Peaks), I_F der Fluß der Hochdruckpumpe in Mikroliter pro Sekunde und V_E das Einspritzvolumen in Mikroliter. Nach Lambert-Beer gilt für die Konzentration des i-ten Stoffes:

$$a_i = \frac{E_i}{\varepsilon_i \cdot d}, \tag{2.19}$$

und es ergibt sich mit (2.18):

$$a_i = \frac{A_i}{\varepsilon_i} \cdot \frac{I_F}{d \cdot V_E}. \tag{2.20}$$

In Gleichung (2.20) sind der Fluß, die Schichtdicke d der Meßküvette und das Einspritzvolumen V_E anlagenspezifisch und während des Versuchs konstant; sie lassen sich in einer Konstanten K_H zusammenfassen:

$$K_H = \frac{I_F}{d \cdot V_E}. \tag{2.21}$$

Gleichung (2.21) eingesetzt in (2.20) ergibt:

$$a_i = \frac{K_H}{\varepsilon_i} \cdot A_i. \tag{2.22}$$

Da der Extinktionskoeffizient ε_i zur Quantenausbeutebestimmung gebraucht wird, wird der Quotient K_H durch ε_i in (2.22) nicht weiter zusammengefaßt. Über die Stoffbilanzgleichung (2.10) kann man für n Stoffe ansetzen:

$$a_{10} = K_H \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\varepsilon_i} \cdot A_i \tag{2.23}$$

und für a_{10}, das zeitlich invariant ist, gilt mit Gleichung

(2.22) in (2.23) eingesetzt:

$$\frac{1}{\varepsilon_1} \cdot A_{10} = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\varepsilon_i} \cdot A_i . \qquad (2.24)$$

Durch diese Substitution muß man die Apparatekonstante K_H nicht kennen, sondern nur ihre Konstanz über das Experiment voraussetzen. In Analogie zu Gleichung (2.12) erhält man für die Messungen zu m Reaktionszeitpunkten für n Reaktanden ein inhomogenes lineares Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot A_{10} &= \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot A_{11} + \ldots + \frac{1}{\varepsilon_n} \cdot A_{n1} \\ &\vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot A_{10} &= \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot A_{1m} + \ldots + \frac{1}{\varepsilon_n} \cdot A_{nm} . \end{aligned} \qquad (2.25)$$

Kennt man ε_1 - was bei bekannter Ausgangskonzentration über eine Extinktionsmessung leicht zugänglich ist -, so können aus den m Messungen nach Gleichung (2.14) bzw. (2.15), (2.16) die ε_i aller beteiligten Komponenten erhalten werden. Die Apparaturkonstante K_H ergibt sich aus (2.22) zu:

$$K_H = \frac{a_{10}}{A_{10}} \cdot \varepsilon_1 \qquad (2.26)$$

und nach (2.22) daraus alle weiteren Konzentrationen. K_H könnte gemäß (2.21) auch aus den apparativen Grössen d, I_F und V_E direkt bestimmt werden, wobei jedoch alle Fehler in diesen Werten mit eingehen, während die indirekte Bestimmung über die Peakfläche A_{10} und den Extinktionskoeffizienten ε_1 der Ausgangssubstanz mit ihrer Konzentration a_{10} Fehler in den Absolutwerten ausgleicht.

Bei der HPLC-Photoreaktionsapparatur ist weiterhin zu berücksichtigen, daß, durch die Probennahme, die Reaktionslösung verdünnt wird. Dies geschieht, weil, durch das verwendete Drei-

wegeventil, bei jeder Probenaufgabe eine äquivalente Menge an Flußmittel, das Einspritzvolumen V_E, in die Reaktionslösung gelangt. In einem geschlossenen Reaktionsgefäß ist dies, da unter isochoren und isobaren Bedingungen gearbeitet werden muß, nicht anders möglich. Bei bekannten Reaktions- und Einspritzvolumina V und V_E kann die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der Zahl der Probenahmen erfaßt und zur Korrektur in Gleichung (2.24) eingerechnet werden. Diese Korrektur betrifft nur die linke Seite von Gleichung (2.24), da sich die Flächen A_{10} bzw. A_{ij} auf unterschiedliche Messungen j beziehen. Für die hypothetische Peakfläche $A_{10}(j)$ ergibt sich:

$$A_{10}(j) = A_{10} \cdot \left(1 - \frac{V_E}{V} \right)^{(j-1)} . \qquad (2.27)$$

Ist nun $V_E \ll V$, kann $A_{10}(j) = A_{10} = \text{konst.}$ gesetzt werden. Bei der verwendeten Apparatur mit einem Einspritzvolumen von 25 Mikroliter und einem Reaktionsvolumen von 4 Millilitern und einer großen Zahl von Messungen j ist diese Bedingung jedoch nicht erfüllt und Gleichung (2.27) muß daher berücksichtigt werden.

2.4 Einfluß von statistischen Meßfehlern und Rechenungenauigkeiten auf die Auswertung kinetischer Messungen.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit von kinetischen Daten muß man den Einfluß von Fehlerquellen kennen. Die Meßgenauigkeit ist meist durch das vorhandene Meßgerät gegeben, wobei allerdings durch die rechnerische Aufbereitung von Daten und die Einstellung des optimalen Arbeitsbereiches Verbesserungen erzielt werden können. Durch moderne gesteuerte Meßanlagen ist es möglich in kurzer Zeit sehr viele Meßwerte zu erhalten. Werden diese mit geeigneten Rechenverfahren zur Elimination statistischer Fehlerschwankungen "behandelt", lassen sich Genauigkeit und Präzision erhöhen.

Zur Beurteilung der Übereinstimmung zwischen den experimentellen Meßwerten und den berechneten Konstanten werden auch Simulationsverfahren verwendet, die aus berechneten Konstanten "Meßwerte" generieren. Da, wie in Kap. 2.1 ausgeführt, die Differentialgleichungen in der Photochemie nicht geschlossen gelöst werden können, müssen die synthetischen Werte, über die Differentialgleichung selbst, mit Hilfe von numerischen Anfangswert-Algorithmen berechnet werden. Das dazu verwendete Runge-Kutta-Verfahren für gekoppelte, lineare Differentialgleichungen, wurde - weil nicht anders möglich - mit für eine thermische Reaktion errechneten Werten, bei unterschiedlicher Stellengenauigkeit des Rechners, überprüft.

Ähnliche Probleme, wie bei der Simulation, treten auch bei der Berechnung der kinetischen Konstanten aus den Meßwerten auf. Hier spielt weniger die numerische Genauigkeit des Rechners, als die statistische Fehlerschwankung der Meßwerte eine entscheidende Rolle. Diese wurden zum einen, wie eingangs erwähnt, über Mehrfachbestimmungen und Ausgleichsverfahren, und zum anderen durch Anpassung an den angenommenen Mechanismus über Least-Square-Verfahren verringert [2)]. Ein kritischer Punkt bei der Berechnung von Quantenausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten ist die numerische Integration. Sie wurde

bisher gemäß der Trapezregel ausgeführt, die aber bei einer stetigen Meßwertabnahme, durch das Näherungsverfahren bedingt, systematisch zu große Werte und bei einer stetigen Zunahme entsprechend zu kleine Werte liefert. Dieser Fehler, der teilweise durch statistische Meßwertschwankungen kompensiert wird, fiel auf Grund fehlender Präzision nicht so sehr ins Gewicht, muß aber bei der Auswertung komplexer Reaktionen mit berücksichtigt werden. Mittels eines Glättungsverfahrens ist daher eine Verbesserung zu erwarten; ein solches Verfahren wird in Kap. 2.4.4 skizziert.

Die dargelegten Ausgleichsprobleme können, im Falle der Untersuchung mit theoretischen Werten, dann als befriedigend gelöst betrachtet werden, wenn die zur Generierung der Werte angenommenen Konstanten nach rechnerischer Auswertung, im Rahmen der Rundungsfehler der Maschine, wieder erhalten werden. Eine Auswertung der theoretischen Werte mit aufgeprägten statistischen Fehlern kann, bei vorgegebener Schwankungsbreite, zeigen, wie nahe man an den wahren Wert herankommt bzw. welche Fehlerschwankungsbreite noch geeignet ist, um verschiedene Mechanismen zu unterscheiden.

2.4.1 Möglichkeiten des Ausgleichs statistischer Meßfehler

Zur Untersuchung komplexer Reaktionssysteme werden zeitabhängige Messungen gemacht. Aus diesen Meßwerte-Zeit-Paaren werden, zur einfachen Beschreibung des Zeitverhaltens eines Systems, Reaktionskonstanten bestimmt. Diese Reaktionskonstanten können aus den Wertepaaren nach unterschiedlichsten Auswerte- und Rechenverfahren ermittelt werden. Je komplexer, d.h. je mehr elementare Teilschritte, ein System enthält, desto mehr dieser Konstanten sind zu seiner exakten Charakterisierung notwendig. In der Theorie stellen sich viele Auswertungen unproblematisch dar und sind zur Berechnung einer beliebigen Anzahl von Konstanten geeignet, praktisch jedoch sind die Grenzen enger gesteckt, da Meßungenauigkeiten dann oft größer als die zu untersuchenden Effekte werden. Dies begrenzt die Anzahl der aus realen Meßwertepaaren zu bestimmenden Konstanten. Besonders kritisch wird eine Messung dann, wenn der zu untersuchende Effekt unerwünscht, daher oft sehr klein und meßtechnisch nur mit besonderen Anstrengungen zu erfassen ist. In Bezug auf Laserfarbstoffe - bei denen photochemische Reaktionen Störeffekte sind - gilt dies in besonderem Maße.

Auf Grund der Komplexität der Auswerte-, Simulations- und Ausgleichsverfahren, ist es sehr schwierig, theoretisch den Einfluß statistischer Meßungenauigkeiten zu erfassen. Daher wurde versucht diese Einflüsse mittels simulierter Meßwerte zu testen. Da diese "Meßwerte" fehlerfrei sein sollen, kommen dafür nur Werte in Frage, die mit einem eindeutigen mathematischen funktionellen Zusammenhang beschrieben werden können. Zur Abschätzung des Einflusses statistischer Fehler, werden diesen Werten dann mit einem Zufallsgenerator Fehler aufgeprägt.

Bei allen verwendeten Ausgleichsverfahren wurde vorausgesetzt, daß eine Meßgröße sehr viel genauer zu bestimmen ist, als die dazugehörige zweite; diese wird daher als fehlerfrei betrachtet. So werden bei Extinktions-Zeit-Meßwerten die Fehler in der Zeitmessung gegenüber denjenigen bei der Extinktionsmessung

vernachlässigt. Bei den untersuchten Photoreaktionen ist dies berechtigt, da die Photozeiten mittels schnell schaltender elektromagnetischer Photoverschlüsse durch einen mit Quarzfrequenz arbeitenden Mikroprozessor gesteuert werden (siehe auch Kap. 5.2 bzw. 5.4). Bei thermischen Reaktionen werden, bei Aufnahme von Reaktionsspektren, die Meßwerte "synchronisiert", d.h. die bei einer anderen Wellenlänge zu einem späteren Zeitpunkt gemessenen Werte werden auf den Zeitpunkt der ersten Meßwertnahme rückgerechnet. Dies ist für alle Auswerteverfahren wie ED-, EDQ-, EDQ2-Diagramme und Konstantenberechnungen mit formaler Integration wichtig, da in allen Fällen mehr als ein Meßwert zum gleichen Zeitpunkt erforderlich ist. Bei neueren Meßgeräten, die mittels Multiplexspektroskopie arbeiten und Spektren innerhalb von Sekundenbruchteilen aufnehmen und ausgeben, erübrigt sich eine Sychronisation.

Bei der Glättung von Spektren mit Ausgleichspolynomen [4] oder Splaus-Funktionen [5, 6] wird ebenfalls vorausgesetzt, daß die Wellenlängengenauigkeit gegenüber dem Fehler in den Extinktionswerten vernachlässigt werden kann. Dazu wurden auch hier die experimentellen Voraussetzungen durch eine Steuerung geschaffen, die den Wellenlängenvorschub in einer Richtung, mit einem Schrittmotor in 1/40 nm Schritten bewerkstelligt. Als zusätzliche Kontrolle auf Schrittfehler wird alle 10 nm eine Kontrollsignal abgegeben, das mit dem aktuellen Stand verglichen wird. Tritt hier ein Fehler auf, wird die Messung automatisch wiederholt.

Für die weitere Betrachtung statistischer Meßwerteschwankungen, werden daher nur die Meßungenauigkeiten der photometrischen Meßwerte betrachtet. Für diese Fehler wird eine Normalverteilung angenommen, damit können zur Verbesserung der Genauigkeit Least-Square-Verfahren verwendet werden.

Glättungen sind Ausgleichsverfahren, die eine stetige verrauschte Messkurve, ohne Vorgabe einer mathematischen Modellvorstellung ihres Verlaufs, von statistischen Fehlerschwankungen befreien können. Sie sind damit insbesondere bei der Aufnahme

von Reaktionsspektren oder -chromatogrammen geeignet, eine Verbesserung der Genauigkeit durch Elimination des Meßwerterauschens zu bringen. Da sowohl bei Spektren als auch bei Chromatogrammen die Meßwerte äquidistant vorliegen, wurde - auf Grund der wesentlich geringeren Anforderungen an Speicherkapazität und Rechenzeit - zuerst ein Ausgleich in dieser Richtung vorgenommen. Zusätzlich zu den geglätteten Meßwerten kann dabei auch die erste Ableitung erhalten werden. Um die Brauchbarkeit dieser Verfahren zu testen, wird in Kap. 2.4.2 die Splausglättung mit simulierten Spektren getestet.

In der thermischen Kinetik, bei radioaktivem Zerfall und bei Fluoreszenzabklingphänomenen können so direkt oder mittels iterativer Verfahren Exponentialfunktionen an zeitabhängige Meßwertereihen angepaßt werden. Das Ergebnis dieser Anpassungen sind die Reaktionskonstanten. Aussagen über die Güte der Anpassung werden hier durch Differenzbildung zwischen den theoretisch errechneten Werten und den Meßwerten - den sogenannten Residuals - gemacht. Streuen diese statistisch (normal verteilt) um den Nullpunkt, so wird dies als gute Anpassung gewertet. Lassen die Residuals jedoch einen irgendwie gearteten Verlauf mit der Reaktionszeit erkennen, gilt dies als Indiz für einen komplexeren Mechanismus; man versucht weitere Reaktionsparameter zu errechnen.

Bei Photreaktionen, deren zeitlicher Verlauf sich nicht als Summe von Exponentialfunktionen darstellen läßt, muß zur direkten numerischen Auswertung der Differentialgleichung übergegangen werden. Dazu kann man die Differentialgleichung formal integrieren [2)] oder sie direkt über eine Ableitung der Meßwerte-Zeit-Kurve auswerten. Da bei der Differentiation der Meßwerte-Zeit-Kurve durch Differenzbildung sich nur wenig unterscheidender, fehlerbehafteter Meßwerte große Fehler bei der Konstantenbestimmung auftreten, wurde die stärker ausgleichend wirkende formale Integration bevorzugt. Wie eingangs schon erwähnt, werden hierbei statistische Fehlerschwankungen schon bei der numerischen Integration mittels der Trapezmethode

teilweise ausgeglichen. Zur Vermeidung systematischer Fehler, wäre hierbei eine Integration mittels eines Ausgleichssplines, wie in Kap. 2.4.4 skizziert, sicher noch besser geeignet.

Nachdem nun mit einem geeigneten Verfahren die Konstanten berechnet sind, müssen - in Analogie zu der Vorgehensweise bei der Exponentialanpassung - Residuals zu den Meßwerten gebildet werden können. Eine direkte Berechnung der theoretischen Werte ist aber auch hier nicht möglich, sodaß auf numerische Anfangswertalgorithmen zurückgegriffen werden muß. Eine solche Methode, das Runge-Kutta-Verfahren [10] wird in Kap. 2.4.3 mit einer thermischen Reaktion auf seine Eignung getestet. Die dort gewonnenen Ergebnisse lassen dieses Vefahren für Photoreaktionen geeignet erscheinen. Damit können auch hier Residuals gebildet werden, und man kann versuchen diese zu interpretieren. Zusätzliche Beachtung sollte aber auch den errechneten Konstanten selbst geschenkt werden, da deren statistischer Fehler mit in eine Beurteilung einbezogen werden muß [3].

Hat man eine Messung durchgeführt und ausgewertet, kann mit den oben aufgezeigten Methoden entschieden werden, wieviele Konstanten bei der gegebenen Meßgenauigkeit - einem gerätespezifischen und somit fest vorgegebenen Parameter - zu bestimmen sind. Darüber hinaus kann abgeschätzt werden, ob durch Änderung einzelner Versuchsparameter wie z.B. der Lichtintensität, der Bestrahlungswellenlänge, der Ausgangsextinktion, der Temperatur usw. eine genauere Bestimmung einzelner Konstanten oder auch deren Vernachlässigung möglich ist. Damit kann man sich - eine erste Messung frei von systematischen Fehlern vorausgesetzt - unnötige, oft zeitaufwendige Messungen ersparen und Fehlinterpretationen des Mechanismus vermeiden. Aus diesen Betrachtungen kann auch abgesehen werden, ob die Investition in ein präziseres oder schnelleres Meßgerät den gewünschten Erfolg bringen kann.

2.4.2 Simulation theoretischer Spektren und Test von Ausgleichsverfahren

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bei Spektren lassen sich Glättungsverfahren einsetzen. Bei allen derartigen Verfahren ist mindestens ein zusätzlicher Parameter, der das Ergebnis beeinflußt. Dieser ist im Falle des ausgleichenden Splines - dem sogenannten Splaus [4, 5] - ein Gewichtsparameter p, der den Ausgleich im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von einem interpolierenden Spline (p groß, hohes Gewicht entspricht einem geringen Meßfehler der Einzelmessung) bis zu einer Ausgleichsgeraden (p klein, geringes Gewicht der Einzelmessung bei großem Meßfehler) beeinflußt. Zur Veranschaulichung ist ein synthetisches Spektrum in Abb. 2.1 mit unterschiedlichen Gewichtsfaktoren in den Abb. 2.2 bis 2.5 geglättet worden. Man kann hierbei deutlich den Fehler einer zu starken Glättung - also einer falschen Parameterwahl - erkennen. Empfindlicher noch als die Meßwerte selbst reagieren

Abbildung 2.1 Spektrum aus fünf Gauß-Peaks

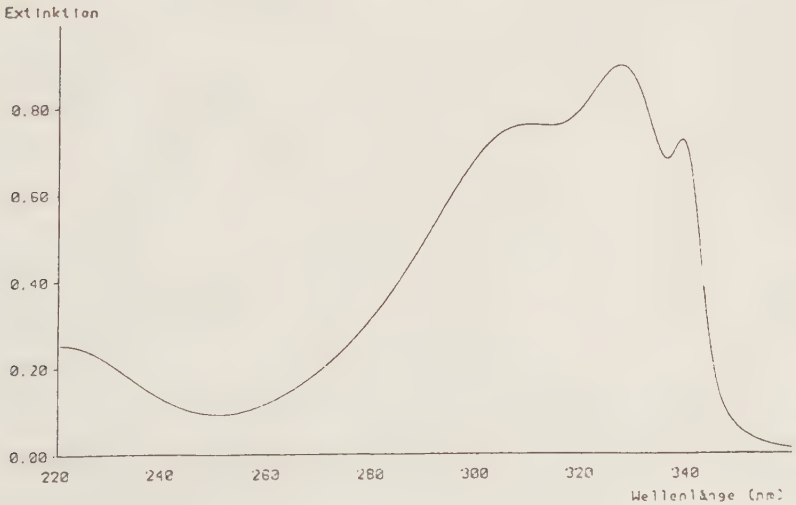


Abbildung 2.2 Spektrum geglättet mit Splaus p = 10

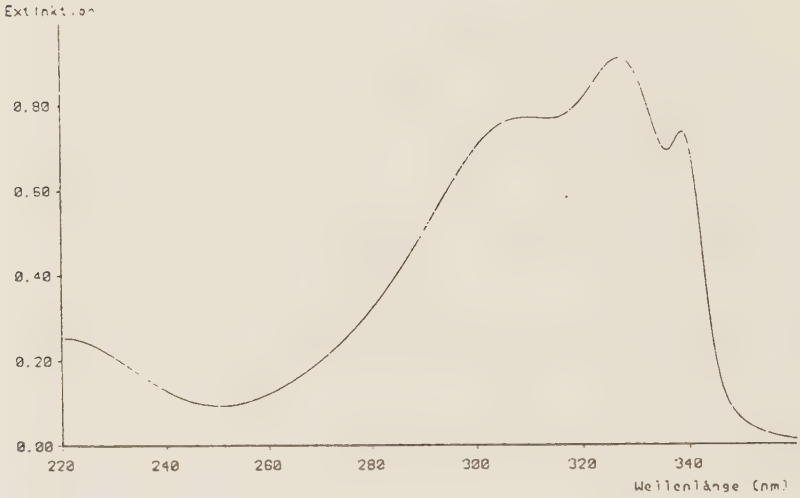


Abbildung 2.3 Spektrum geglättet mit Splaus p =0,1

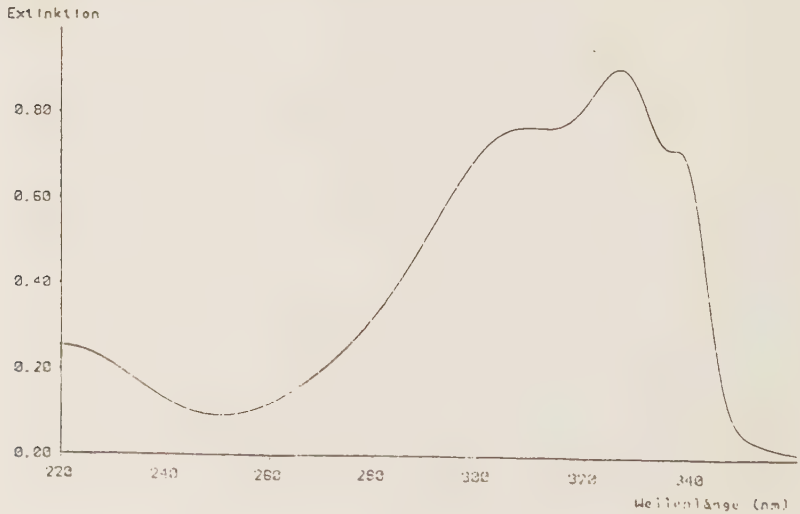


Abbildung 2.4 Spektrum geglättet mit Splaus p = 0,001

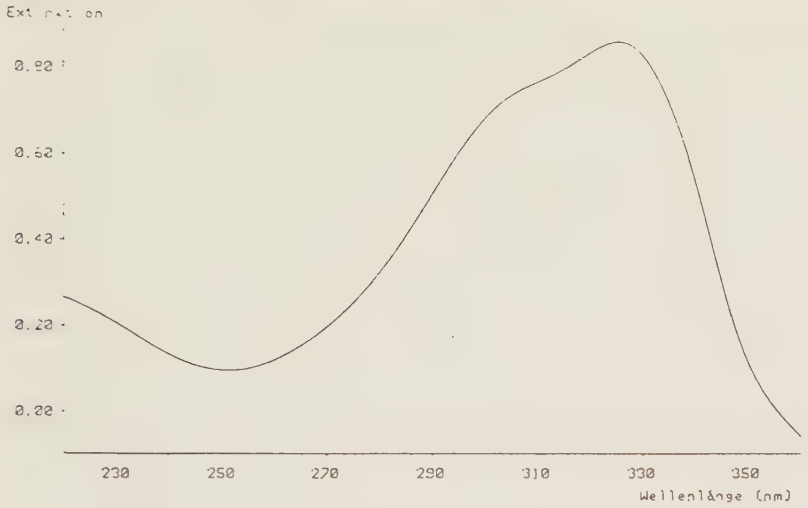
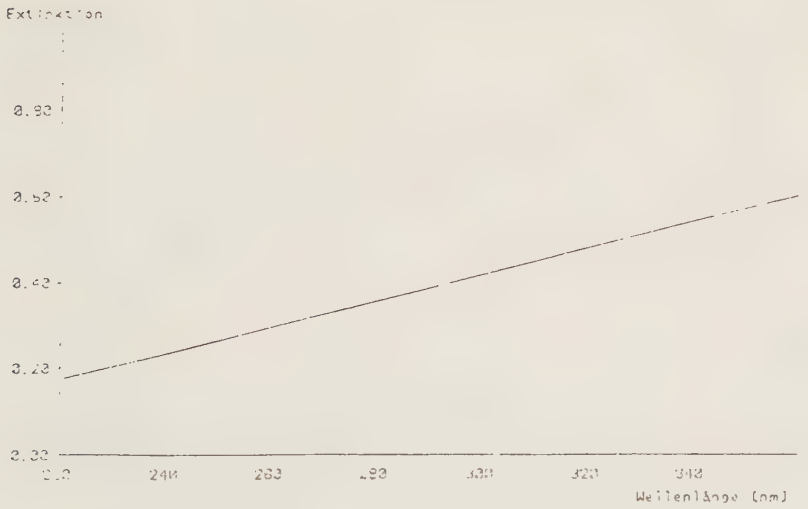


Abbildung 2.5 Spektrum geglättet mit Splaus p = 10^{-20}



die Ableitungsspektren auf falsch gewählte Parameter.

Um zu zeigen, mit welcher Präzision durch die Splines ein Spektrum abgeleitet werden kann, wurde aus dem Spektrum in Abb. 2.1 die erste Ableitung in Abb. 2.6 nach Gleichung (2.32) errechnet und der durch einen interpolierenden Spline gewonnenen ersten Ableitung in Abb. 2.7 gegenübergestellt. Bei der rechnerischen Differenzbildung der beiden ersten Ableitungen in Abb. 2.8 liegen die Differenzen - die Randwerte ausgenommen - um vier Größenordnungen geringer, als die Ableitungswerte selbst. Eine Abweichung in dieser Höhe tritt jedoch auch nur an der Stelle der schmalsten Bande (Halbwertsbreite 5 nm) auf. Dies liegt auch darin begründet, daß der Datenpunktabstand von 0,5 nm für eine solch schmale Bande schon zu gering ist. Eine Anpassung der Digitalisierungsintervalle kann auch hier noch erhebliche Verbesserung bringen. Damit sind die Splinefunktionen sehr gut geeignet, einen stetigen Kurvenverlauf beliebiger Gestalt, auch in der ersten Ableitung, wiederzugeben.

Abbildung 2.6 Analytische Ableitung

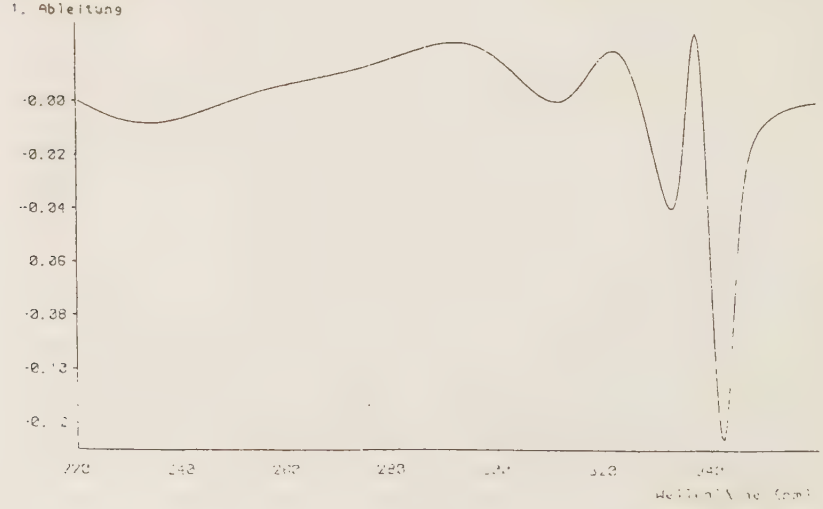


Abbildung 2.7 Ableitung über Splaus

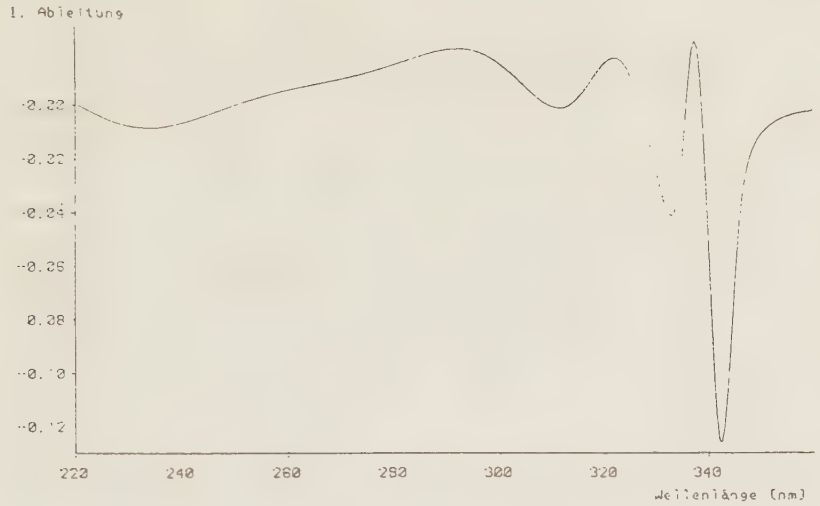
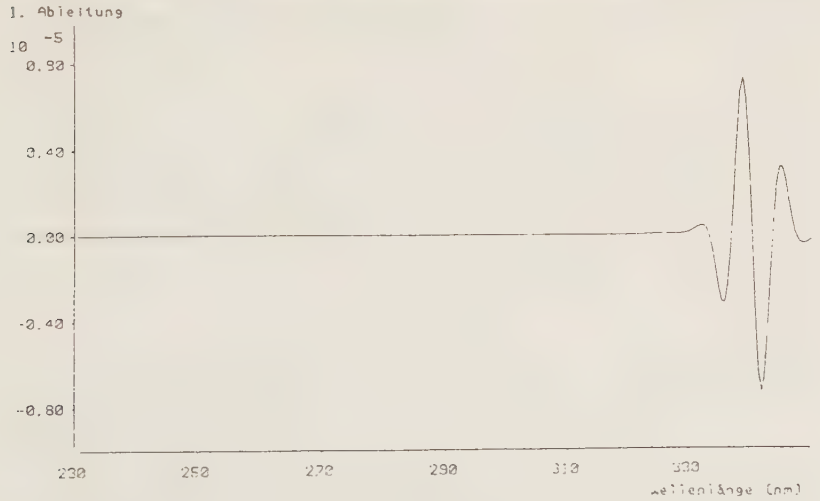


Abbildung 2.8 Differenz der Ableitungen in Abb. 2.6 und 2.7



Ein weiteres Glättungsverfahren geht über Polynome [2, 4]; bei ihnen wird als Parameter die Anzahl, der in den Ausgleich zur Berechnung eines Meßpunktes einbezogenen Werte, variiert. Vorteil des Verfahrens ist, daß durch die abschnittsweise Bearbeitung Spektren mit beliebiger Stützpunktzahl verarbeitet werden können. Der für den Splaus demonstrierte Einfluß des Glättungsparameters p gilt in ähnlicher Weise auch für die Anzahl der in den Ausgleich einbezogenen Meßpunkte. Wird diese vergrößert, ist die Glättung stärker und umgekehrt. Allerdings spielt hier auch der Polynomgrad eine entscheidende Rolle; er sollte bei Spektren, die Wendepunkte enthalten können, auf Werte nicht kleiner als drei - also kubische Polynome - festgesetzt werden.

Bevor nun auf den Einfluß statistischer Meßwertestreuung eingegangen wird, sind im folgenden die, der Spektrensimulation zu Grunde liegenden, Überlegungen erläutert. Die "fehlerfreien", theoretischen Spektren werden aus einzelnen Gaußpeaks aufgebaut. Ein solcher Peak i ist in seiner Größe h_i, seiner spektralen Lage l_i und seiner Halbwertsbreite b_i variabel; es gilt:

$$y_i = h_i \cdot e^{-k_i \cdot d_i^2}. \qquad (2.28)$$

Dabei ist in k_i die Halbwertsbreite b_i über:

$$k_i = \frac{2}{b_i^2} \qquad (2.29)$$

und in d_i gemäß:

$$d_i = x - l_i \qquad (2.30)$$

die Lage des Peaks enthalten. Damit ergibt sich für ein aus n Gaußpeaks bestehendes Spektrum:

$$y = \sum_{i=1}^{n} y_i . \qquad (2.31)$$

Die Ableitungen lassen sich nun aus der Stammfunktion (2.31) berechnen; so gilt für die erste Ableitung:

$$y' = \sum_{i=1}^{n} -2 \cdot k_i \cdot d_i \cdot y_i , \qquad (2.32)$$

die zweite Ableitung:

$$y'' = \sum_{i=1}^{n} \left(\left(-2 \cdot k_i \cdot d_i \right)^2 - 2 \cdot k_i \right) \cdot y_i \qquad (2.33)$$

und die dritte Ableitung:

$$y''' = \sum_{i=1}^{n} \left(\left(-2 \cdot k_i \cdot d_i \right)^3 + 12 \cdot k_i^2 \cdot d_i \right) \cdot y_i . \qquad (2.34)$$

Im Spektrensimulationsprogramm können nun die berechneten Spektren bzw. Derivativspektren im Standarddatenformat (siehe Kap. 5.3) mit wählbarem Spektralbereich und Meßpunktintervall in Extinktion ausgegeben werden.

Dem Spektrum nach (2.31) können, zur Überprüfung des Einflusses statistischer Meßfehlerschwankungen, mittels einer Zufallsfunktion RND, die Zahlen im Bereich von 0 - 1 liefert, Fehler mit variabler Streubreite s aufgeprägt werden. Für diese "verrauschten" Werte y_f gilt:

$$y_f = y + \left(\left(2 \cdot \mathrm{RND} \right) - 1 \right) \cdot s . \qquad (2.35)$$

Die zur Generierung des Spektrums in Abb. 2.1 verwendeten Parameter sind in Tab. 2.3 zusammengestellt.

Die Verbesserung, die durch die Glättung verrauschter Werte erzielt werden kann, ist in Abb. 2.10 zu sehen. Das zugehörige Spektrum in Abb. 2.9, wurde 10 mal mit einem Glättungsfaktor p = 10 geglättet und ging aus dem mit einer Streubreite von

Tabelle 2.3 Simulationsparameter zum Spektrum in Abb. 2.1

	spektrale Lage (nm)	Peakhöhe Extinktion	Halbwertsbreite (nm)
Peak 1	220	0,25	15
Peak 2	295	0,30	50
Peak 3	310	0,50	30
Peak 4	330	0,55	15
Peak 5	340	0,35	5

s = ± 0,01 verrauschten Originalspektrum in Abb. 2.1 hervor. In Abb. 2.11 sind die Residuals vom verrauschten Spektrum, dem Modell einer mit statistischen Fehlern behafteten Messung, zu den geglätteten Werten gebildet. Obwohl diese sicher nicht normal verteilt sind - was besoders im Bereich der schmalsten Bande bei 340 nm zu sehen ist -, zeigt sich bei der Residualbildung zum - hier ja im Gegensatz zu einer realen Messung

Abbildung 2.9 Verrauschtes Spektrum

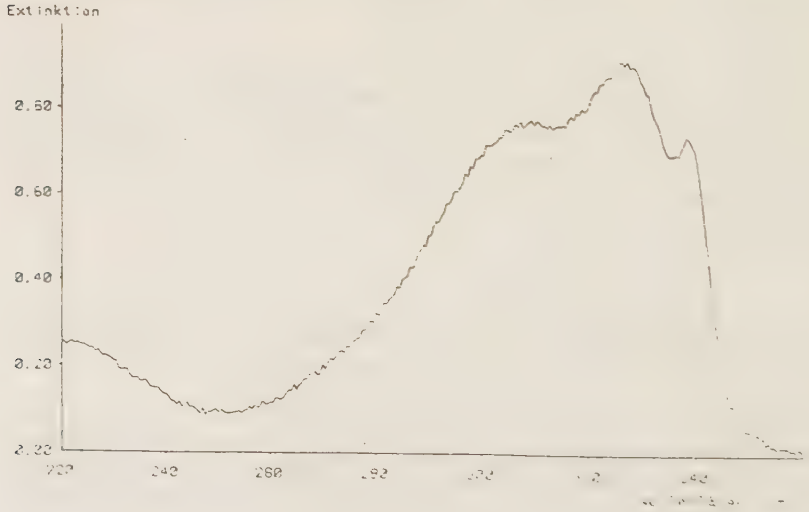


Abbildung 2.10 Abb. 2.9 10 mal mit Splaus p =10 geglättet

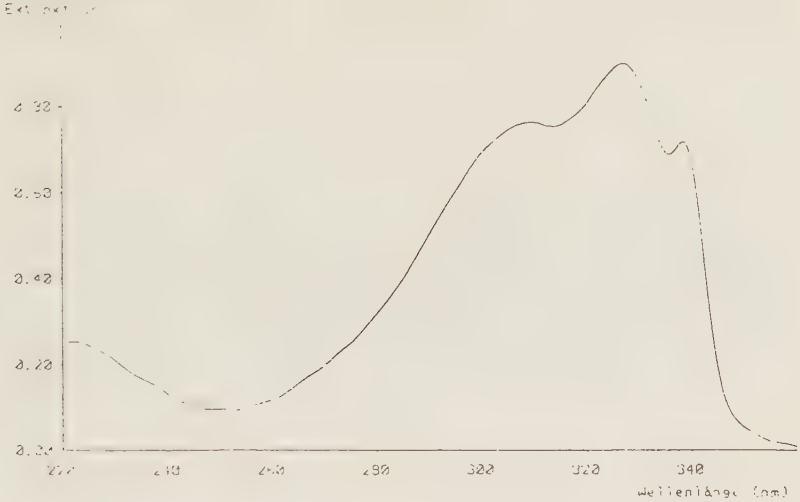
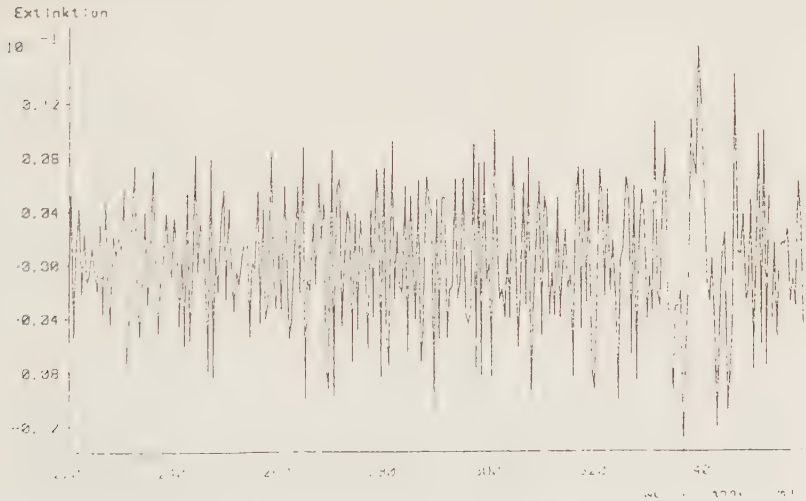


Abbildung 2.11 Differenz Abb. 2.10 zu 2.9



vorhandenen - Originalspektrum in Abb. 2.12, daß die maximalen Abweichungen hier ein Optimum haben. Ein Trend, der bei allen getesteten Ausgleichsverfahren festgestellt wurde, ist deutlich in der Residualbildung in Abb. 2.12 zu erkennen: die größten Ungenauigkeiten treten immer im Bereich der Extremwerte des Originalspektrums auf. Trotz des gewählten Beispiels mit Banden unterschiedlicher Halbwertsbreite, lassen sich Verbesserungen erzielen; zur Demonstration sind die Abweichungen des geglätteten und nicht geglätteten Spektrums zum Original in Abb. 2.13 im gleichen Maßstab dargestellt.

Abbildung 2.12 Differenz Abb. 2.10 zu 2.1

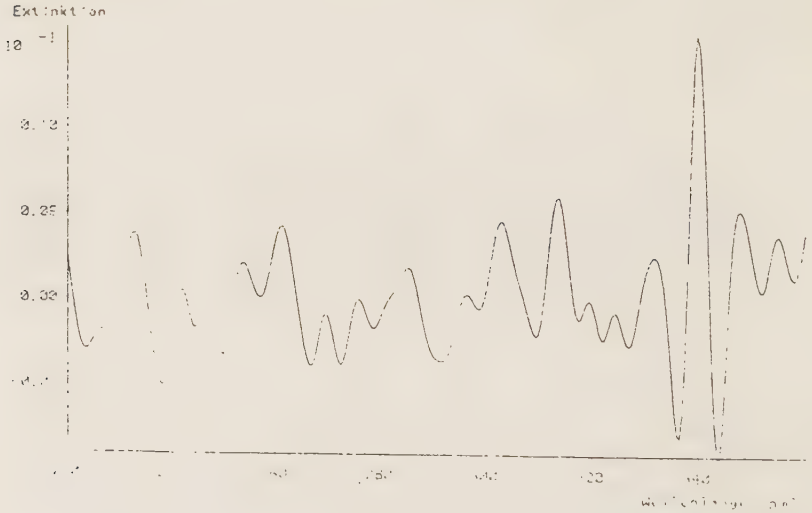
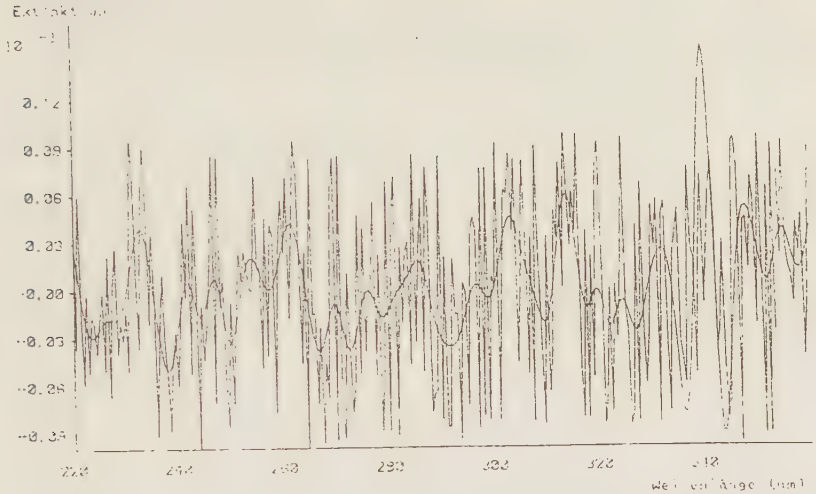


Abbildung 2.13 Differenzen Abb. 2.9, 2.10 zu 2.1



2.4.3 Einfluß von Rundungsfehlern und der Rechnergenauigkeit beim Runge-Kutta-Verfahren.

Um auch für komplexe Reaktionsmechanismen, deren differentielle Zeitgesetze nicht geschlossen integrierbar sind (siehe auch Kap. 2.1), Testdatensätze zu bekommen sind numerische Anfangswertalgorithmen geeignet [7 - 9]. Diese berechnen an Hand eines Startwertes und eines vorgegebenen differentiellen Zusammenhanges numerische Werte für weitere Reaktionszeitpunkte. Das zugrundeliegende Prinzip ist sehr einfach; aus der Differentialgleichung:

$$y' = f(x,y) = f(x,y(x)) \qquad (2.36)$$

wird ausgehend von dem Startwert y_0 an der Stelle x_0 durch formale Integration von x_0 bis x_1 der nächste Funktionswert y_1 bestimmt:

$$y_1 = y_0 + \int_{x=x_0}^{x_1} f(x,y(x)) \cdot dx. \qquad (2.37)$$

Zur Berechnung einer Reihe von Werten muß das Verfahren mit dem jeweils neu berechneten Wert als Startwert wiederholt werden. Je nach der Art der näherungsweisen Berechnung des Integrals in (2.37) unterscheidet man Einschritt-, Mehrschritt- und Extrapolationsverfahren. Einschrittverfahren verwenden zur Berechnung von y_1 nur einen vorangegangenen Wert, dementsprechend werden bei Mehrschrittverfahren mehrere vorausgegangene Werte einbezogen. Die Extrapolationsverfahren benutzen zur Integration das Rombergverfahren [7, 8], das eine Integration über die Trapezformel durch fortgesetzte Halbierung der Schrittweite und geeignete Linearkombinationen darstellt. Durch eine feine Unterteilung der Schrittweiten kann dabei eine sehr hohe Genauigkeit erzielt werden.

Die genannten Verfahren sind unterschiedlich genau und auch

die Anzahl der Rechenschritte zur numerischen Integration ist verschieden. In die Verfahrensfehler, die bekannt und mittels Formeln berechnet werden können, gehen sowohl der funktionale Zusammenhang $y' = f(x,y)$ als auch, je nach Verfahren unterschiedlich, die Schrittweite h ein. Für die Schrittweite h gilt:

$$h = x_{i+1} - x_i. \tag{2.38}$$

Spezielle Methoden, die auch die Korrektur bzw. Verfahrensfehler mit in die Berechnung einbeziehen, werden Prädiktor-Korrektor-Verfahren genannt.

Ein häufig verwendetes Verfahren für Anfangswertprobleme ist das Runge-Kutta-Verfahren [7, 8, 10]. Es ist ein Einschrittverfahren, das wiederum in zwei Verfahrensgruppen eingeteilt werden kann: explizite und implizite. Das Verfahren läßt sich durch die Berechnung des Folgewertes:

$$y_{i+1} = y_i + \sum_{j=1}^{m} A_j \cdot k_j(i) \tag{2.39}$$

und die Integrale:

$$k_j = h \cdot f(x_i + a_j \cdot h_i \cdot y_i + \sum_{l=1}^{m} b_{jl} \cdot k_l(i)) \tag{2.40}$$

beschreiben. Beim expliziten Verfahren ist nun $b_{jl} = 0$, wenn $l \geq j$ ist. Das bedeutet, daß in die Berechnung eines Folgeschrittes nur schon bekannte Integrale eingehen und dieser daher direkt berechnet werden kann. Beim impliziten Verfahren können alle Integrale $k_l(i)$ in die Berechnung eines Schrittes eingehen und die Integrale selbst daher nur durch iteratives Lösen eines Gleichungssystems erhalten werden.

Die Ordnung m des Runge-Kutta-Verfahrens gibt nun an, wieviele Einzelschritte in die Bestimmung des Folgewertes eingehen. Sie bestimmt entscheidend die Fehlerordnung, d.h. die Potenz, mit

der die Schrittweite h in die Berechnung eingeht. Für explizite Verfahren erhält man für die Fehlerordnung eine Abhängigkeit von der (m+1)-ten Potenz von h, während implizite Verfahren mit der (2m+1)-ten Potenz von h abhängig sind. Ein falscher Wert für h kann also vollkommen unbrauchbare Ergebnisse liefern. Auf Grund des sehr hohen Rechenaufwandes für implizite Verfahren wurden diese nicht verwendet, obwohl bei ihnen eine Verkleinerung von h eine größere Fehlerreduzierung bewirkt.

Getestet wurden das klassische Runge-Kutta-Verfahren mit m = 4. Das Verfahren berechnet vier Integrale $k_1(i),\ldots,k_4(i)$, die zum eigentlichen Integral des gesamten Runge-Kutta-Schrittes gemäß:

$$K(i) = \frac{1}{6} \left(k_1(i) + 2 \cdot k_2(i) + 2 \cdot k_3(i) + k_4(i) \right) \qquad (2.41)$$

zusammengefaßt werden. Die Schrittweite h wird dabei über die Schrittkennzahl z:

$$z = 2 \cdot \left| \frac{k_2(i) - k_3(i)}{k_1(i) - k_2(i)} \right| \qquad (2.42)$$

so gesteuert, daß z zwischen 0,05 und 0,2 liegt.

Ein weiteres getestetes Verfahren verwendet eine Kombination von fünf Integralen, deren Kombinationen wiederum einem Runge-Kutta-Schritt ergeben.

Zum Test wurden nun mit beiden Verfahren theoretische Werte einer einheitlichen thermischen Reaktion - deren Zeitgesetz integrierbar ist - rücksimuliert. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde dazu die automatische Schrittweitensteuerung ausgeschaltet und die Schrittweite h so gewählt, daß $z < 0{,}2$ immer erfüllt war. Die der Reaktion zu Grunde gelegten Parameter sind in Tab. 2.4 aufgeführt. Der Vergleich der durch Runge-Kutta-Simulation erzeugten Werte zeigt, daß das zweite Verfahren genauere Werte liefert. Das Reaktionsendstadium wird von beiden Verfahren sehr gut beschrieben, der E_∞-Wert ist

Tabelle 2.4 Parameter der Testreaktion

Typ: thermische Reaktion $A \longrightarrow B$

$\varepsilon_A = 50000 \frac{l}{mol}$ $\varepsilon_B = 45000 \frac{l}{mol}$

$a_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l}$ $k = 0{,}1 \frac{1}{sec}$

Zeitgesetz: $E(t) = (E_0 - E_\infty) \cdot e^{-kt} + E_\infty$

Differentialgleichung: $\frac{dE}{dt} = z_1 + z_2 \cdot E(t)$

mit: $z_1 = z_2 \cdot E_\infty$ und $z_2 = -k$

identisch mit dem theoretisch zu erwartenden. Allerdings muß die Schrittweite sinnvoll gesteuert werden, sonst liefern die Verfahren wesentlich schlechtere Werte. Ein solches Beispiel ist in Tab. 2.6 aufgelistet; die gleiche Reaktion wie in Tab. 2.5 ist dort mit fünffacher Schrittweite errechnet. Man erkennt die deutliche Vergrößerung der Fehler, die bei zu großer Schrittweite stark anwachsen. Die Stellengenauigkeit (11 signifikante Stellen) reicht zur Berechnung der Integrale aus. Auch eine Runge-Kutta-Rechnung bei nur siebenstelliger Genauigkeit hat gute Ergebnisse gebracht.

Einen Einfluß von Rundungsfehlern seitens des Rechners bei der Generierung von "fehlerfreien" Meßwerten über Anfangswertalgorithmen kann - bei richtiger Steuerung der Schrittweite - ausgeschlossen werden. Auch das klassische Runge-Kutta-Verfahren mit vier Schritten liefert ausreichend gute Ergebnisse, obwohl das modifizierte Verfahren - bei gleicher Schrittweite - bessere Werte liefert. In allen Auswertungen wurde daher letzteres verwendet.

Tabelle 2.5 Runge-Kutta-Rechnung Schrittweite 0,5 sec

Reaktionszeit sec	m = 4 Extinktion	m = 5 Extinktion	exakt Extinktion
0,5	0,74634220703	0,74634220687	0,74634220684
1,0	0,74286281307	0,74286280641	0,74286280635
1,5	0,73955311088	0,73955309831	0,73955309823
2,0	0,73640482447	0,73640480658	0,73640480648
2,5	0,73341008151	0,73341005885	0,73341005873
3,0	0,73056139361	0,73056136669	0,73056136655
3,5	0,72785163760	0,72785160688	0,72785160673
4,0	0,72527403770	0,72527400362	0,72527400345
4,5	0,72282214858	0,72282211155	0,72282211137
5,0	0,72048983929	0,72048979966	0,72048979948
5,5	0,71827127784	0,71827123597	0,71827123578
6,0	0,71616091671	0,71616087291	0,71616087271
6,5	0,71415347892	0,71415343346	0,71415343325
7,0	0,71224394483	0,71224389800	0,71224389778
7,5	0,71042753964	0,71042749167	0,71042749145
8,0	0,70869972142	0,70869967253	0,70869967230
8,5	0,70705616972	0,70705612012	0,70705611989
9,0	0,70549277483	0,70549272470	0,70549272448
9,5	0,70400562747	0,70400557698	0,70400557675
10,0	0,70259100900	0,70259095831	0,70259095809
11,0	0,69996538219	0,69996533150	0,69996533127
12,0	0,69758961634	0,69758956611	0,69758956589
13,0	0,69543993409	0,69543988469	0,69543988447
14,0	0,69349482078	0,69349477250	0,69349477229
15,0	0,69173480913	0,69173476221	0,69173476201
20,0	0,68515018466	0,68515014640	0,68515014624
25,0	0,68115640416	0,68115637502	0,68115637489
30,0	0,67873405150	0,67873403021	0,67873403012
50,0	0,67550535086	0,67550534604	0,67550534602
100,0	0,67500340504	0,67500340498	0,67500340499
1000,0	0,67500000000	0,67500000000	0,67500000000

Tabelle 2.6 Runge-Kutta-Rechnung Schrittweite 2,5 sec

Reaktionszeit sec	m = 4 Extinktion	m = 5 Extinktion	exakt Extinktion
2,5	0,73341064453	0,73341013591	0,73341005873
5,0	0,72049427032	0,72048990350	0,72048979948
7,5	0,71043420136	0,71042760818	0,71042749145
10,0	0,70259870084	0,70259107667	0,70259095809
12,5	0,69649585039	0,69648797368	0,69648785976
15,0	0,69174251214	0,69173486752	0,69173476201
17,5	0,68804027093	0,68803314101	0,68803304575
20,0	0,68515669957	0,68515023061	0,68515014624
25,0	0,68116147357	0,68115643842	0,68115637489
30,0	0,67873780442	0,67873407615	0,67873403012
50,0	0,67550622607	0,67550535631	0,67550534602
100,0	0,67500341715	0,67500340513	0,67500340499
1000,0	0,67500000000	0,67500000000	0,67500000000

2.4.4 Integration mit dem Splaus-Verfahren

Mit den nach Kap. 2.4.3 mittels des Runge-Kutta-Verfahrens berechneten Werten wurden die Auswerteverfahren getestet. Dabei ergaben sich Abweichungen, die umso größer waren, je größer die Meßwertedifferenzen - also die zeitlichen Abstände der Meßwertnahme - waren. Das steht in Einklang mit dem schon in der Einleitung erwähnten systematischen Fehler, der bei einer numerischen Integration mit der Trapezregel gemacht wird. Dieser Fehler konnte jedoch bisher - es standen die dazu notwendigen theoretischen Werte bis jetzt nicht zur Verfügung - in seiner Größe nicht abgeschätzt werden. Mit diesen Werten zeigte sich jedoch, daß insbesondere dann, wenn große Differenzen in den Produkten aus photochemischen Quantenausbeuten und Extinktionskoeffizienten bestehen, erhebliche Fehler bei der Bestimmung (bis zu 5%) dieser Konstanten auftreten. Auf Grund der Vielzahl, der in eine solche Berechnung eingehender Parameter, konnte die Abhängigkeit der Fehler von den Werten der Konstanten nur über die numerische Auswertung einiger "Testreaktionen" ermittelt werden.

Wichtig für eine Auswertung komplexer Kinetiken ist nur, daß ein möglichst gutes Integrationsverfahren verwendet wird. Die Qualität, mit der Spektren durch Splausfunktionen abgeleitet werden können (siehe Kap. 2.4.2) legt es nahe, diese auch zur Integration zu verwenden. Die verwendeten Splausfunktionen sind gekoppelte kubische Polynome, die an der Stelle der Meßwerte stetig aneinander gekoppelt werden. Zum Ausgleich von n Werten werden somit n-1 Polynome mit je vier Koeffizienten berechnet. Die Berechnung dieser Koeffizienten ist in der Literatur sowohl theoretisch [5, 6] als auch in Form von Programmbeispielen in unterschiedlichen Programmiersprachen [5 - 8] beschrieben. Daher soll an dieser Stelle nur das den Splaus-Berechnungen zugrundeliegende kubische Ausgleichspolynom:

$$y_A = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 \qquad (2.43)$$

aufgeführt werden. Für die Fläche F_{12}, die nun von zwei Meßpunkten an den Stellen x_1 und x_2 unter dem Polynom aufgespannt wird, gilt:

$$F_{12} = \int_{x=x_1}^{x_2} y_A \, dx \tag{2.44}$$

und mit:

$$\Delta = x_2 - x_1 \tag{2.45}$$

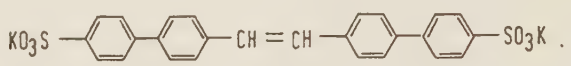
ergibt sich:

$$F_{12} = a \cdot \Delta + \frac{b}{2} \cdot \Delta^2 + \frac{c}{3} \cdot \Delta^3 + \frac{d}{4} \cdot \Delta^4. \tag{2.46}$$

Mit Gleichung (2.46) können - gesteuert über dem Parameter p - Meßwerte-Zeit-Kurven über eine Ausgleichsrechnung im Sinne einer Glättung statistischer Fehlerschwankungen integriert werden. Ein Quadraturfehler, wie er bei dem einfachen Trapezverfahren auftritt, ist hier nicht zu befürchten; allerdings muß - wie in Kap. 2.4.2 ausgeführt -, der Parameter p sinnvoll gewählt werden.

3. Untersuchungen am Laserfarbstoff Stilben-1

Stilben-1 ist die Kurzbezeichnung für ein trans-4,4´-(4-Kaliumsulfonatophenyl)-Stilben :



Dieses Molekül wird auf Grund seiner Fluoreszenzquantenausbeute von $\phi = 0{,}65$ [17] und seiner kurzwelligen Emission als Laserfarbstoff im UV-Bereich eingesetzt. Voraussetzung für die Eignung als Laserfarbstoff sind nicht nur die hohe Fluoreszenzquantenausbeute, sondern auch eine gute Löslichkeit und und eine starke Absorption. Beide Voraussetzungen sind bei Stilben-1 gegeben: es ist auf Grund der im Molekül vorhandenen Sulfonsäuregruppen auch in polaren Lösungsmitteln gut löslich und besitzt eine intensive Absorptionsbande mit Maximum bei 350 nm. Störend im Laserbetrieb wirkt sich eine photochemische Instabilität, d.h. eine Reaktivität aus. Eine weitere sehr wichtige Forderung an einen guten Laserfarbstoff ist also seine Photostabilität. Diese wurde durch Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 bei 313 nm in einer 10^{-5} molaren Lösung durch Aufnahme von Reaktionsspektren in Methanol (Abb. 3.1) und Wasser (Abb. 3.2) überprüft. Die Auswertung der Extinktionsmesswerte ergab in beiden Fällen (Abb. 3.3 und 3.4) nichtlineare E-Diagramme [2]. Ebenso deutlich ist dieser Sachverhalt einem D-Diagramm (Abb. 3.5), dem Analogon zum E-Diagramm für die Werte der ersten Ableitung zu entnehmen, sodaß von einer komplizierten Photoreaktion ausgegangen werden kann. Naheliegend ist dabei, daß ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wie bei Stilben [16] (siehe auch Kap. 4.) vorliegt. Dabei muß allerdings bedacht werden, daß das Stilben-1-Molekül, nicht zuletzt auf Grund der Sulfonsäuregruppen, noch weitergehende Reaktionsmöglichkeiten besitzt. In Mechanismusbetrachtungen muß auch die Konzentration einbezogen werden. Sie ist im Laserbetrieb etwa 50 mal höher, als bei den untersuchten Lösungen. Daher

Abbildung 3.1 Reaktionsspektrum Stilben-1 in Methanol
Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 313 nm

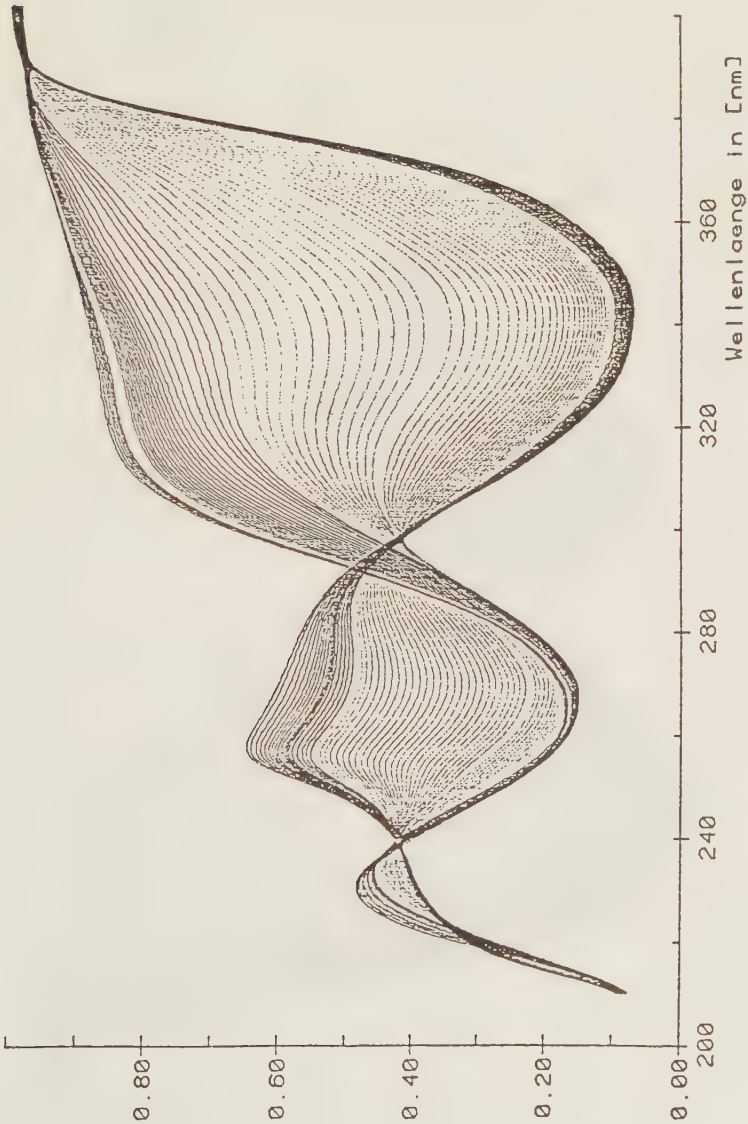


Abbildung 3.2 Reaktionsspektrum Stilben-1 in Wasser
Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 313 nm

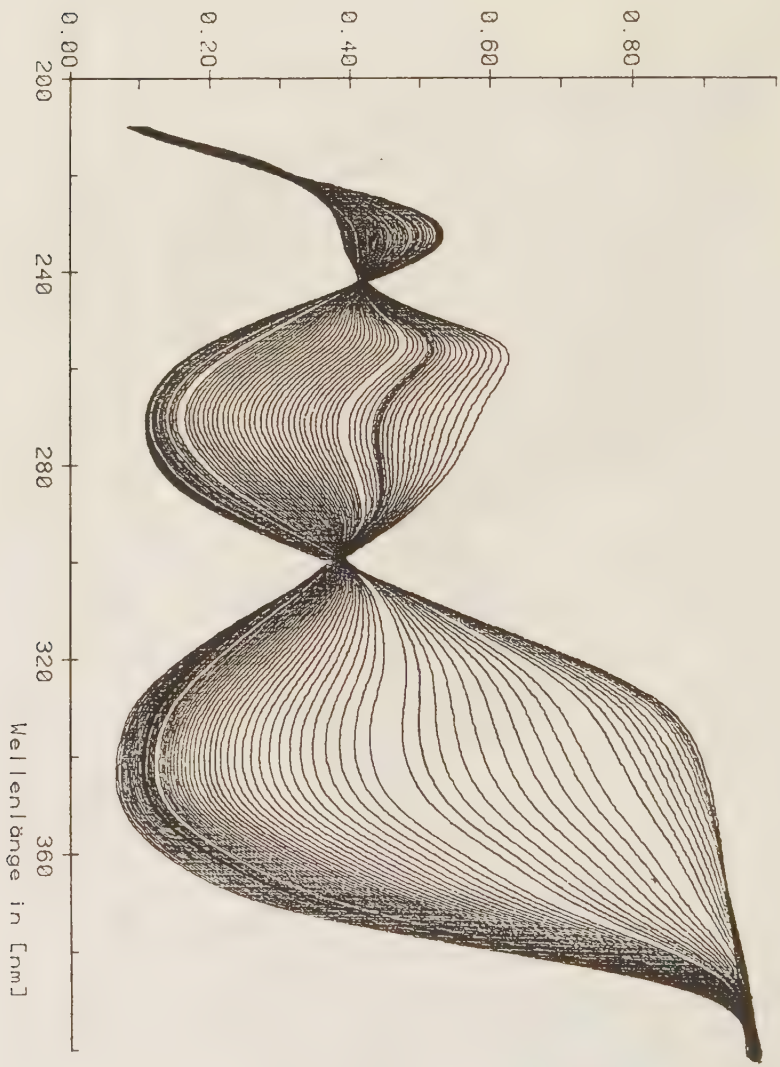


Abbildung 3.3 E-Diagramm Stilben-1 in Methanol

Abbildung 3.4

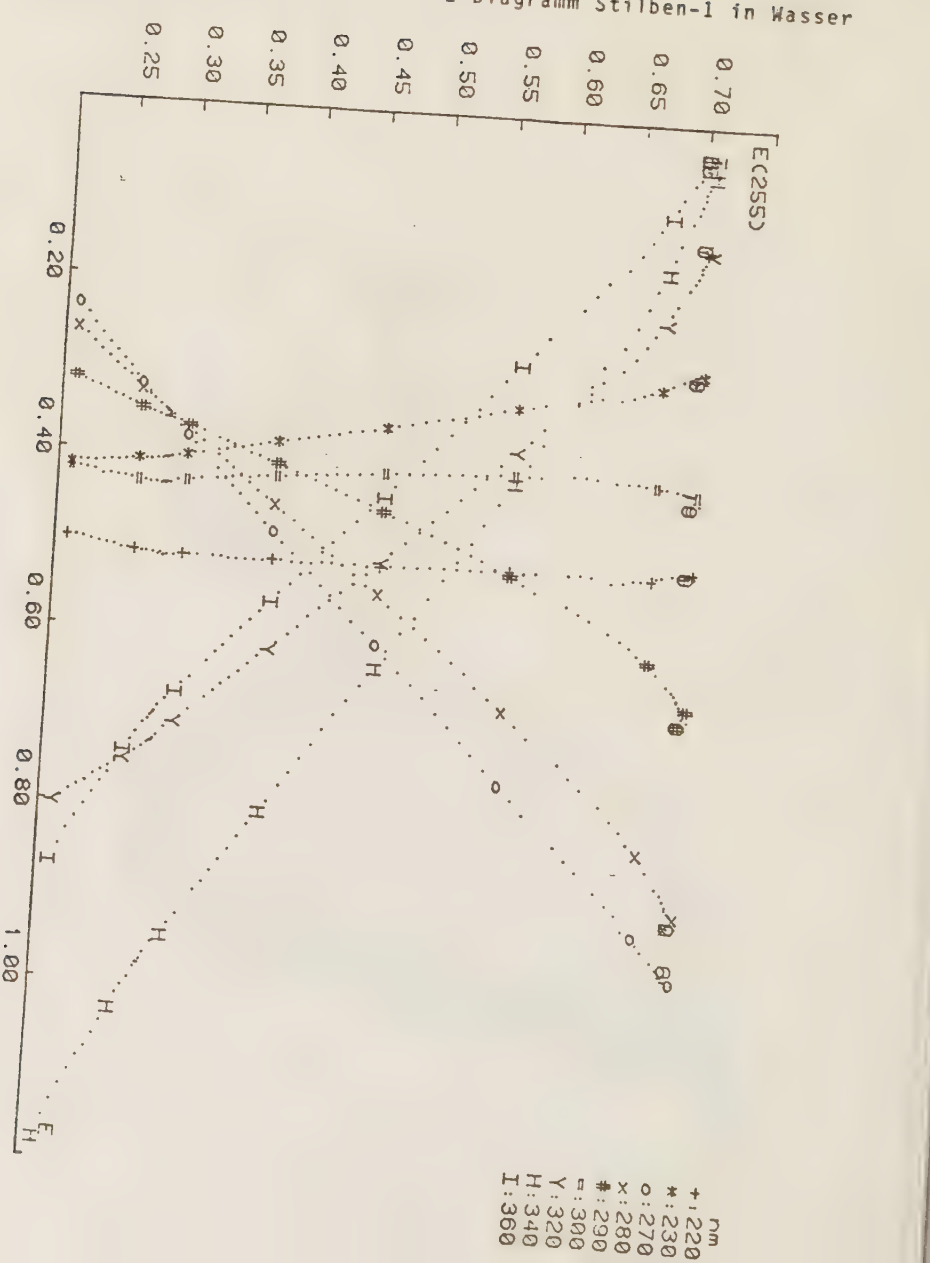
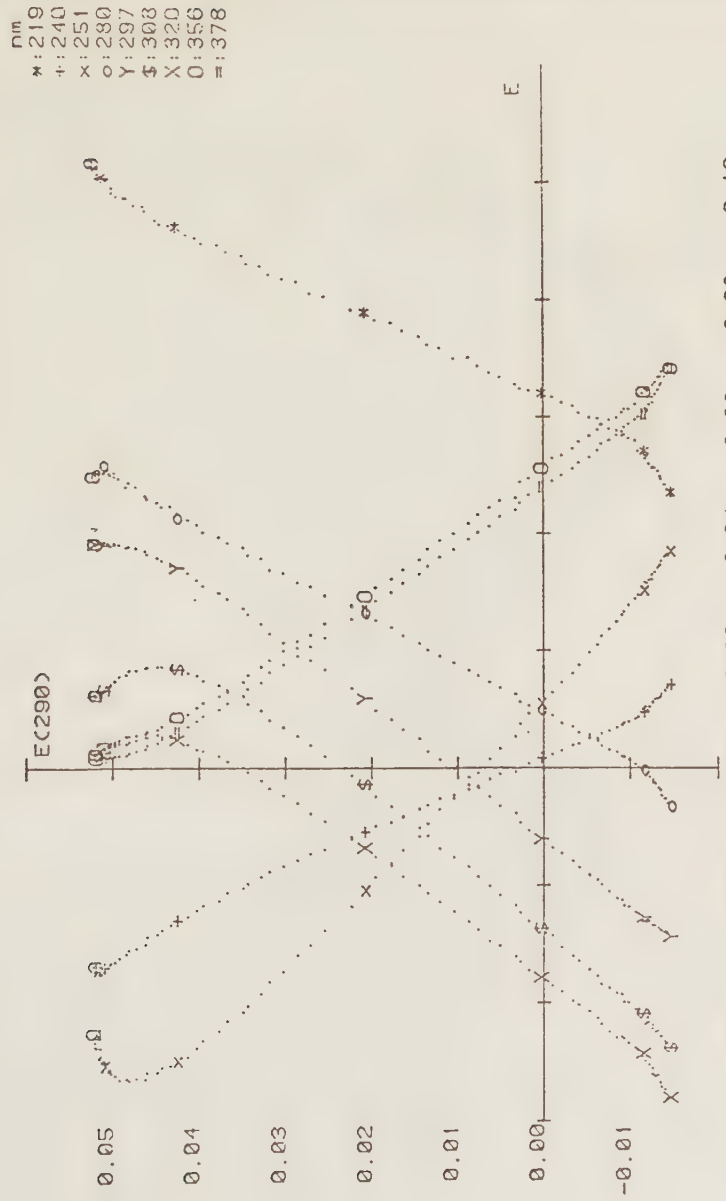


Abbildung 3.5 D-Diagramm Stilben-1 in Methanol



wurde in einer Umpumpapparatur, die in Kap. 6.2 beschrieben ist, die Farbstofflösung während des Laserbetriebs absorptionsspektroskopisch untersucht. Die hohe, durch den Laser vorgegebene, Konzentration bedingte, daß eine Durchflußküvette von nur 0,2 mm Schichtdicke und Ethylenglykol als Lösungsmittel verwendet werden mußte. Zur Emission angeregt wurde bei diesen Experimenten mit einem gepulsten Stickstofflaser bei einer Wellenlänge von 337 nm. Die Farbstofflösung wurde, um sie mit der Reaktion in verdünnter Lösung zumindest qualitativ vergleichen zu können, auch dann noch bestrahlt, als sie schon keine Laseraktivität mehr zeigte. Die dabei erhaltenen Reaktionsspektren (Abb. 3.6) sind den in verdünnter Lösung gemessenen sehr ähnlich. Ein quantitativer Vergleich der Systemkonstanten war nicht möglich, da bei unterschiedlichen Wellenlängen eingestrahlt und in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen wurde. Um eine Mechanismusänderung durch Intensitäts- und Konzentrationseffekte erkennen zu können wurde eine Stilben-1 Lösung (10^{-3} molar) in Ethylenglykol mit einer intensiven Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 500 bei 365 nm bestrahlt und im Umpumpbetrieb spektroskopisch vermessen. Eine Vergleich sowohl der Reaktionsspektren (Abb. 3.7) als auch der entsprechenden Derivativ-Reaktionsspektren (Beispiel in Abb.3.8) gibt keinen Hinweis auf eine Mechanismusänderung, weder durch den pulsförmigen Laser als einer Lichtquelle mit sehr hoher Intensität, noch durch die Konzentrationserhöhung.

Bei einer weiteren Messung am Stickstofflaser wurde nicht nur das Absorptionsverhalten der Farbstofflösung, sondern auch die Laseremission (Abb. 3.9) simultan gemessen. Dazu wurde der intensive Laserstrahl an einer diffus reflektierenden Oberfläche gestreut, ein Teil über einen Spalt variabler Breite ausgeblendet und mit einem optischen Vielkanalanalysator spektral vermessen. Durch diese kombinierte Messung konnte eine Korrelation zwischen Laseremission und dem Reaktionsgeschehen hergestellt werden. Dabei zeigte sich, daß die Laserleistung - gemessen als Integral über mehrere Laserpeaks - zu Reaktions-

Abbildung 3.6 Reaktionsspektrum Stilben-1 in Ethylenglykol
Stickstofflaser 337 nm

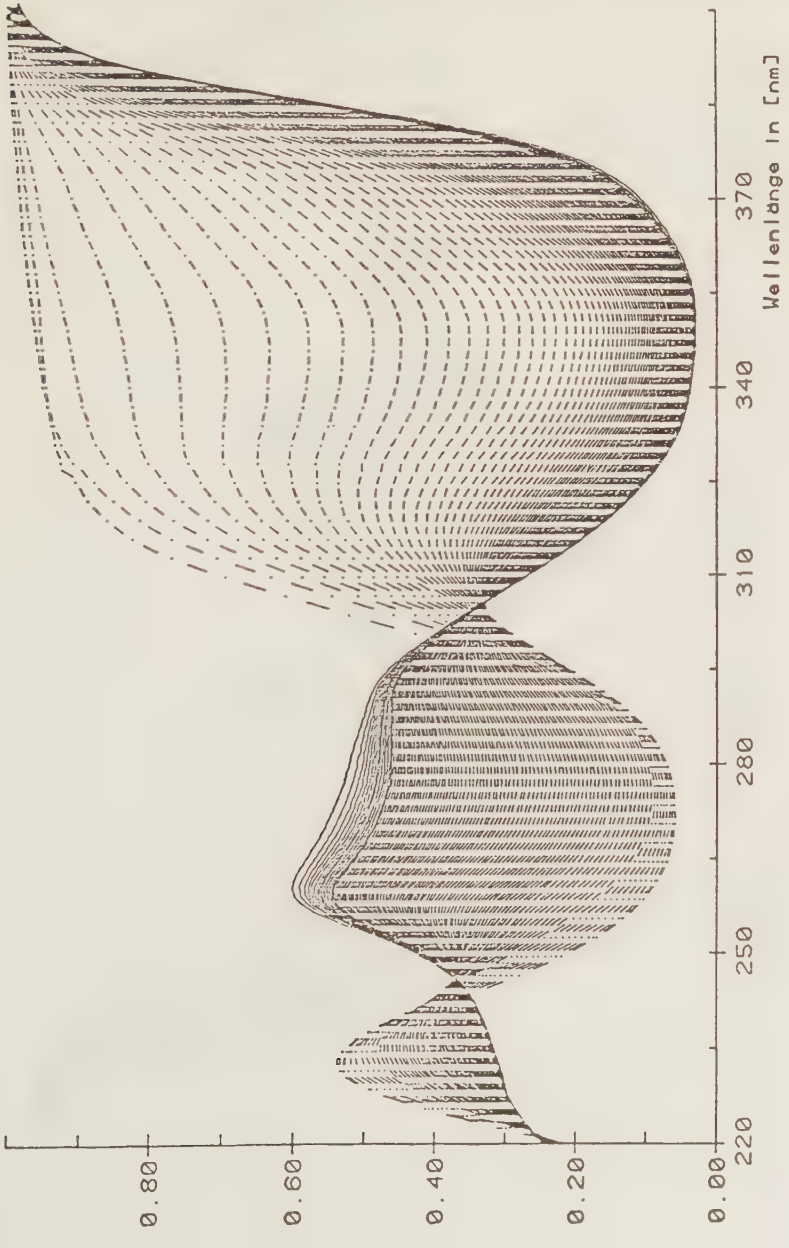


Abbildung 3.7 Reaktionsspektrum Stilben-1 in Ethylenglykol
Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 500 365 nm

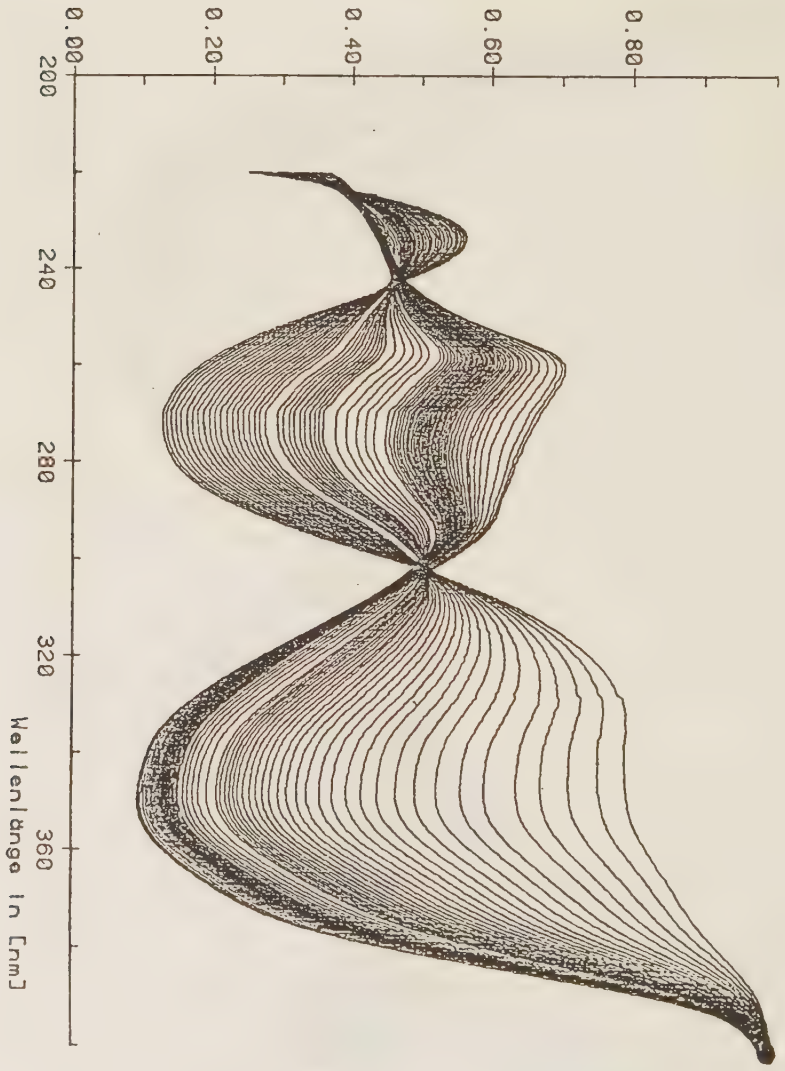


Abbildung 3.8 Derivativreaktionsspektrum Stilben-1
Stickstofflaser 337 nm

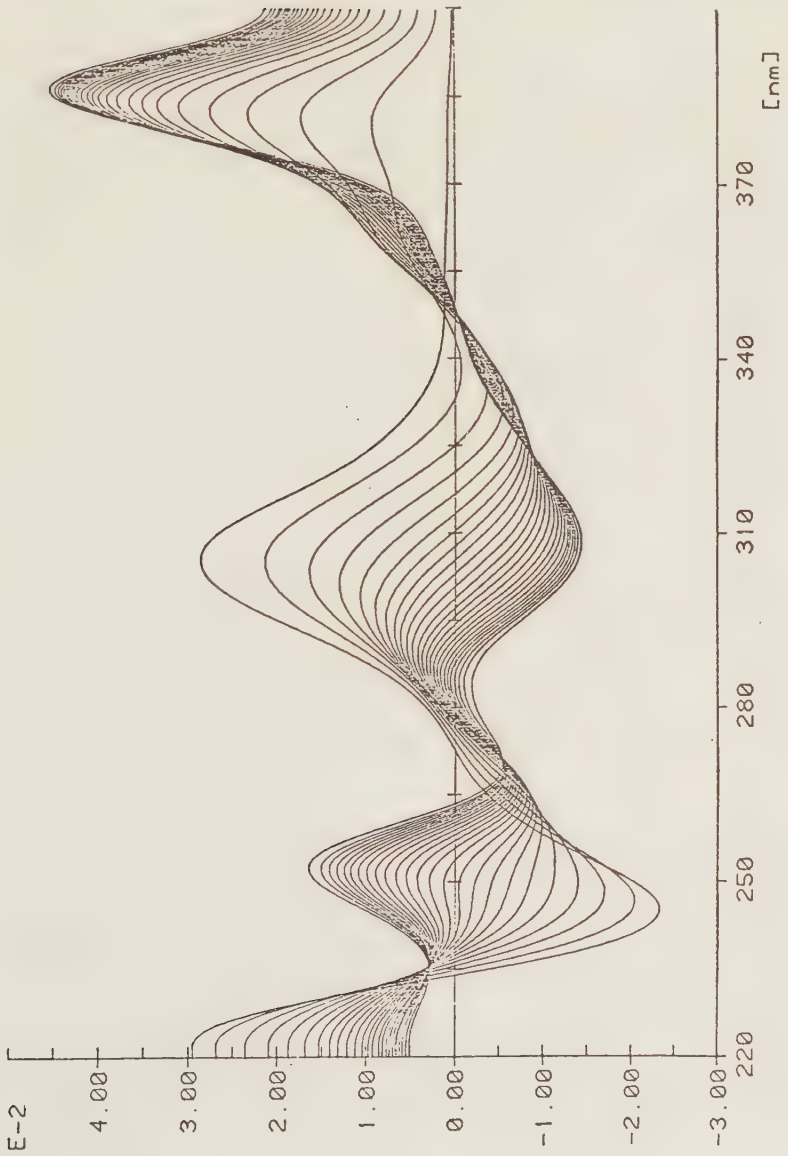


Abbildung 3.9 Laseremission Stilben-1 bei 411 nm

beginn relativ schnell abnahm. Damit korrespondiert eine nur sehr geringe Änderung in den Absorptionsspektren. Dies legte die Vermutung nahe, daß, analog zu Stilben, der erste Reaktionsschritt eine cis-trans-Isomerisierung ist. Ein weiteres Indiz dafür ist die langsamere Abnahme der Laserleistung in einer mizellaren Lösung. Dies könnte als Hinderung der Isomerisierung durch eine hohe Mikroviskosität der in den Mizellen eingelagerten Farbstoffmoleküle interpretiert werden. Bei dieser Messung war leider eine absorptionsspektroskopische Verfolgung der Reaktion nicht möglich, da durch die Tensidzugabe wegen der Schaumbildung nicht umgepumpt werden konnte.

Wie bei Stilben treten auch bei Stilben-1 zu Reaktionsbeginn in dem Reaktionsspektrum isosbestische Punkte auf, die auf einen einheitlichen Reaktionsverlauf schließen lassen. Der Reaktionsbeginn ist in Abb. 3.1C als Reaktionsspektrum dargestellt; diese Messung wurde im Umpumpbetrieb an einem Eximerenlaser mit Xenonchloridfüllung (308 nm) durchgeführt.

Gezeigt hat sich damit, daß

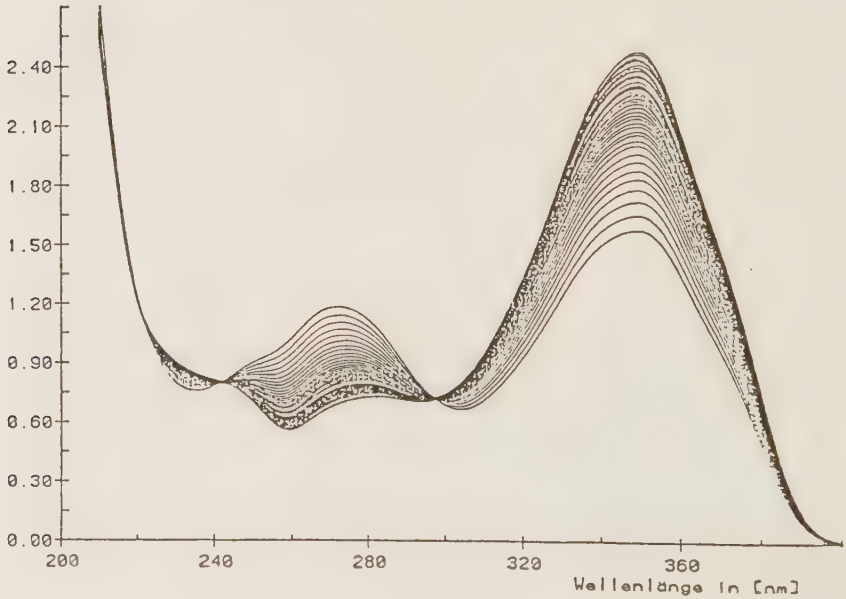
1. eine verdünnte Lösung (10^{-5} molare) ein gutes Modell - auch für Stabilitätsuntersuchungen an Laserfarbstoffen ist,
2. dieselbe Photoreaktion im gepulsten Laserbetrieb wie bei kontinuierlicher Bestrahlung abläuft,
3. der erste Schritt mit großer Wahrscheinlichkeit eine cis-trans-Isomerisierung ist.

Weitergehende mechanistische Aussagen sind allerdings nur über Trennmethoden möglich (siehe auch Kap. 2.1). Deswegen wurde versucht, über eine HPLC-Trennung die Reaktionsprodukte zu bekommen. Dabei zeigte sich, daß auf Grund der ionischen Struktur der Verbindung, diese nicht vollständig eluiert bzw. getrennt werden konnte. Einen Ausweg scheint hier die Ionenpaarchromatographie zu bieten; zweifelhaft hieran ist jedoch, ob die in Kap. 2.3 abgeleiteten Gleichungen hier noch angewendet werden dürfen. Möglich ist sicher eine Bestimmung der Konzen-

trationsänderungen der einzelnen Komponenten mit der Zeit. Eine Bestimmung von Extinktionskoeffizienten und damit eine Berechnung partieller photochemischer Quantenausbeuten ist durch die Ionenpaarbildung und die unter Umständen damit verbundenen Änderungen im Spektrum sicher nur in Ausnahmefällen möglich.

Aus den bisher gewonnenen Einsichten über das Reaktionsgeschehen läßt sich die photochemische Zersetzung von Stilben-1 durch eine Hinderung der Isomerisierung zurückdrängen. Diese kann sowohl über Wechselwirkungen mit der Umgebung (Mizellen, höher viskoses Lösungsmittel), als auch durch chemische Modifikationen im Molekülgerüst, bei denen durch Substituenten oder Brücken im Molekülgerüst eine Isomerisierung erschwert bzw. verhindert wird, erfolgen.

Abbildung 3.10 Reaktionsspektrum Stilben-1 in Ethylenglykol
Reaktionsbeginn, Eximerlaser bei 308 nm



4. Reaktionsverfolgung mit HPLC bei der Stilben-Photoreaktion

Die Photoreaktion von Stilben wird häufig als Modellreaktion zur Untersuchung photochemischer cis-trans-Isomerisierungen verwendet. Ihr Mechanismus wurde sowohl photophysikalisch [15] als auch direkt der Stoffumsatz [16] (siehe auch Kap. 2.1) untersucht. Dabei wird, ausgehend von trans- zuerst cis-Stilben gebildet und in einer Photofolgereaktion durch Cyclisierung und anschließende Dehydrierung Phenanthren. Cis-Stilben kann ebenfalls photochemisch wieder zu trans-Stilben zurück isomerisieren.

Da bei der Auswertung spektroskopischer Messungen - auch bei speziellen Verfahren wie z.B. der Derivativspektroskopie [3] - nur Systemkonstanten zugänglich sind, wurden mit der in Kap. 6.3 beschriebenen Meßanlage Chromatogramme in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgenommen. Dieses Reaktionschromatogramm ist in Abb. 4.1 in einer dreidimensionalen Darstellung gezeigt. Dabei ist die Extinktion nach oben aufgetragen, der interessierende Retentionszeitausschnitt nach rechts und die Reaktionszeit nach hinten. Die Extinktions- und die Retentionszeitachse sind linear, während die Chromatogramme zur übersichtlicheren Darstellung äquidistant hintereinander geplottet wurden. Die Zeitabschnitte wurden, wie in Kap. 5.4 ausgeführt, per Programm gesteuert, und so ist der zeitliche Abstand der letzten Spektren wesentlich größer als zu Reaktionsbeginn. Dieser Sachverhalt ist zur Verdeutlichung nochmals in zwei Diagrammen gezeigt; in Abb. 4.2 sind die Peakflächen in Abhängigkeit von der Nummer der Messung in zeitlicher Reihenfolge in Analogie zu Abb. 4.1 dargestellt, während Abb. 4.3 dieselbe Messung in Abhängigkeit von der Photozeit zeigt.

Aus den Peakflächen wurden nach Gleichung (2.22) und (2.25) der Konzentrationsverlauf der drei Komponenten in Abb. 4.4 berechnet. Da eine Darstellung des Konzentrationsverlaufs über die gesamte Beobachtungszeit den Reaktionsbeginn nicht deutlich erkennen läßt, ist dieser in Abb. 4.5 für den Beginn der Iso-

Abbildung 4.1 Reaktionschromatogramm

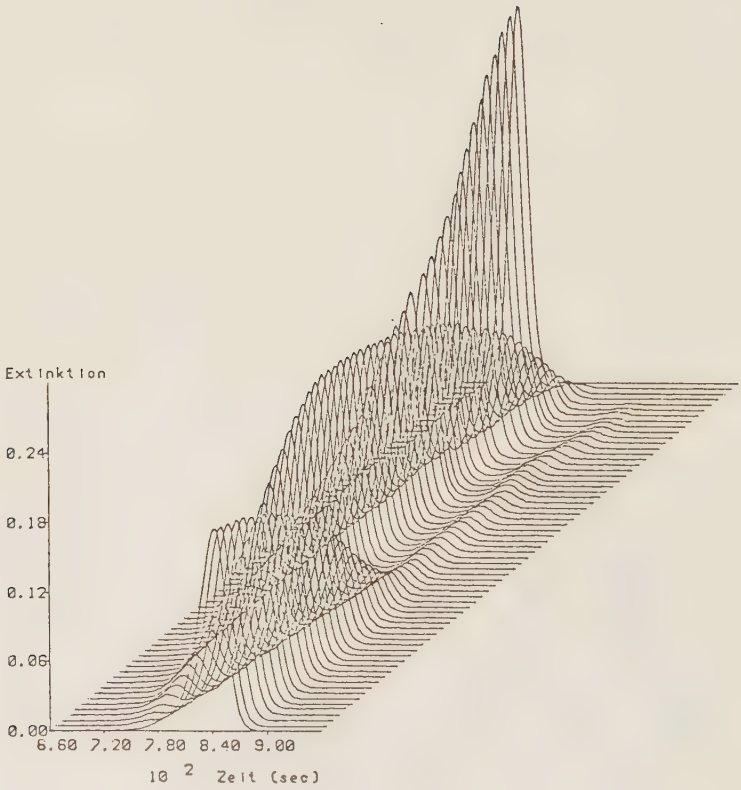


Abbildung 4.2 Peakflächen als Funktion der Messung

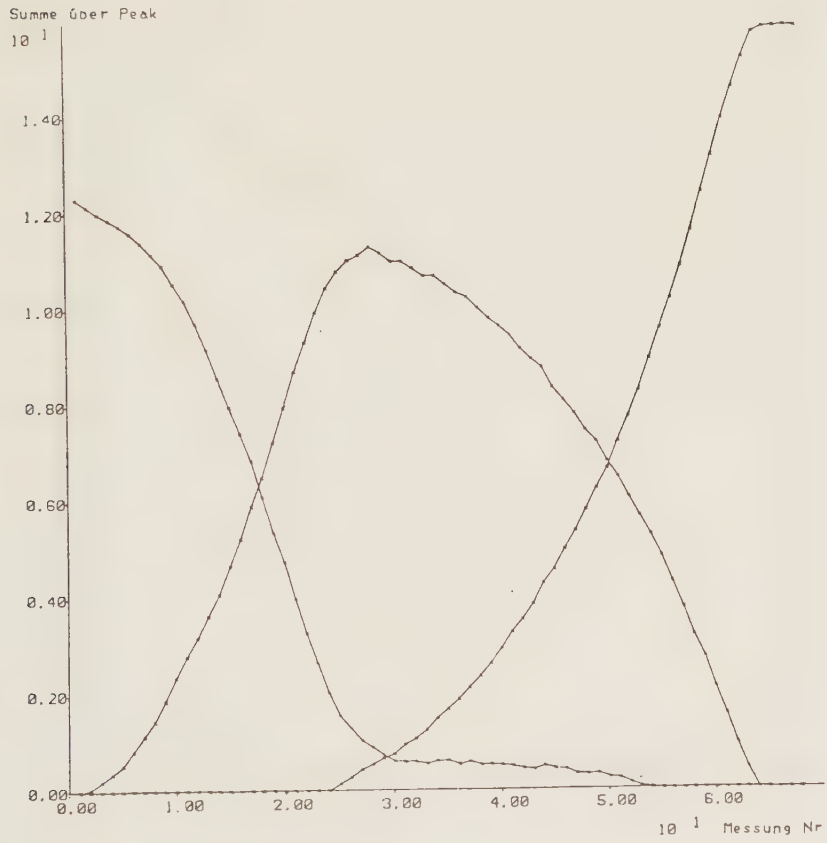


Abbildung 4.3 Peakflächen als Funktion der Bestrahlungszeit

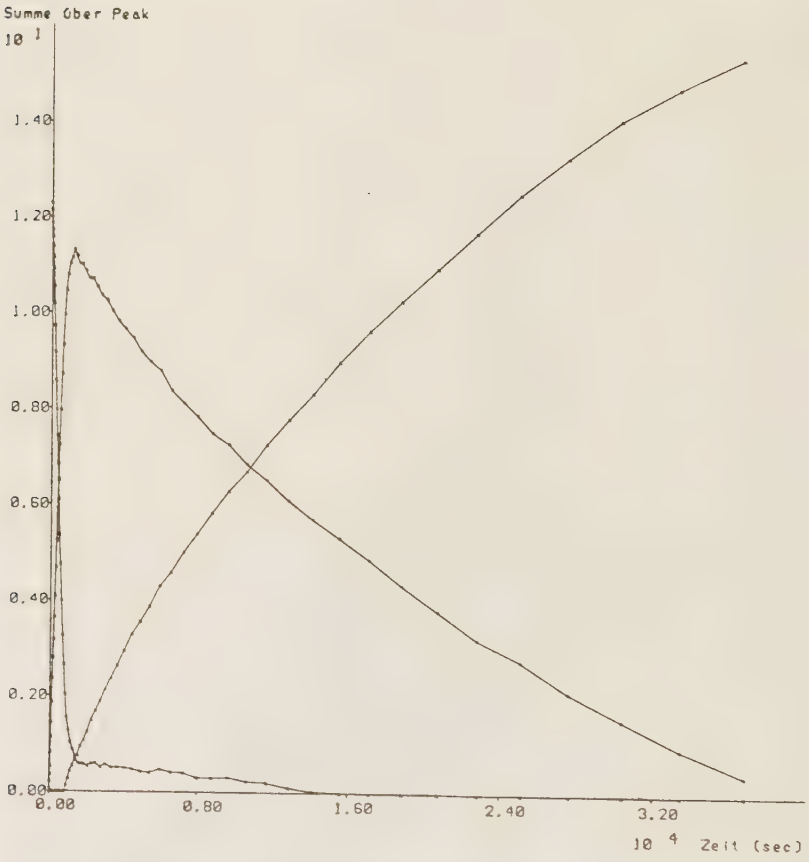


Abbildung 4.4 Konzentrationen als Funktion der Zeit

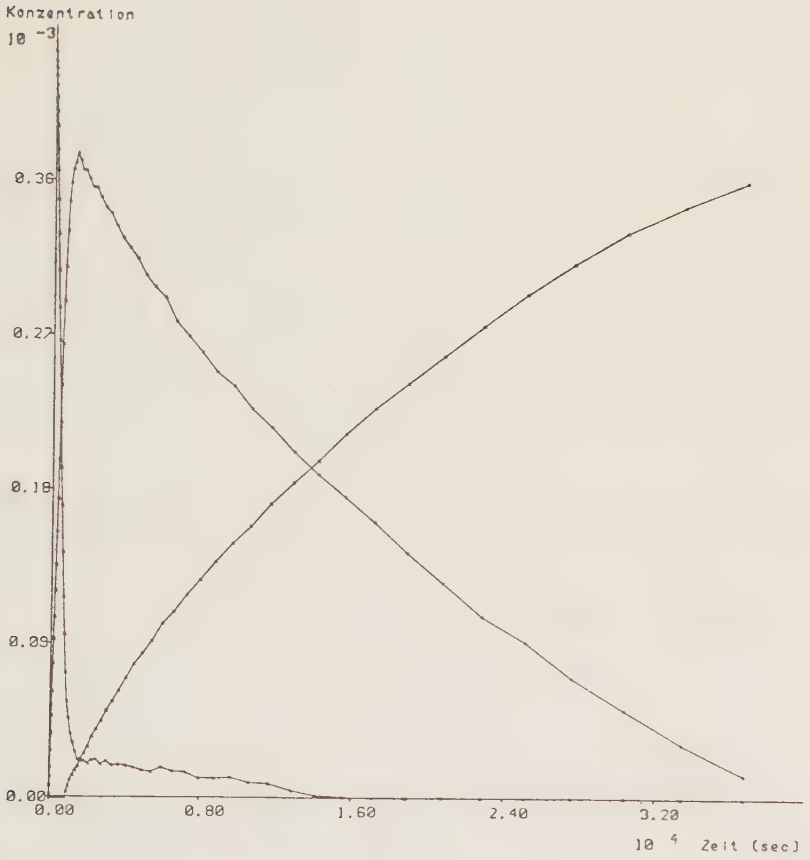
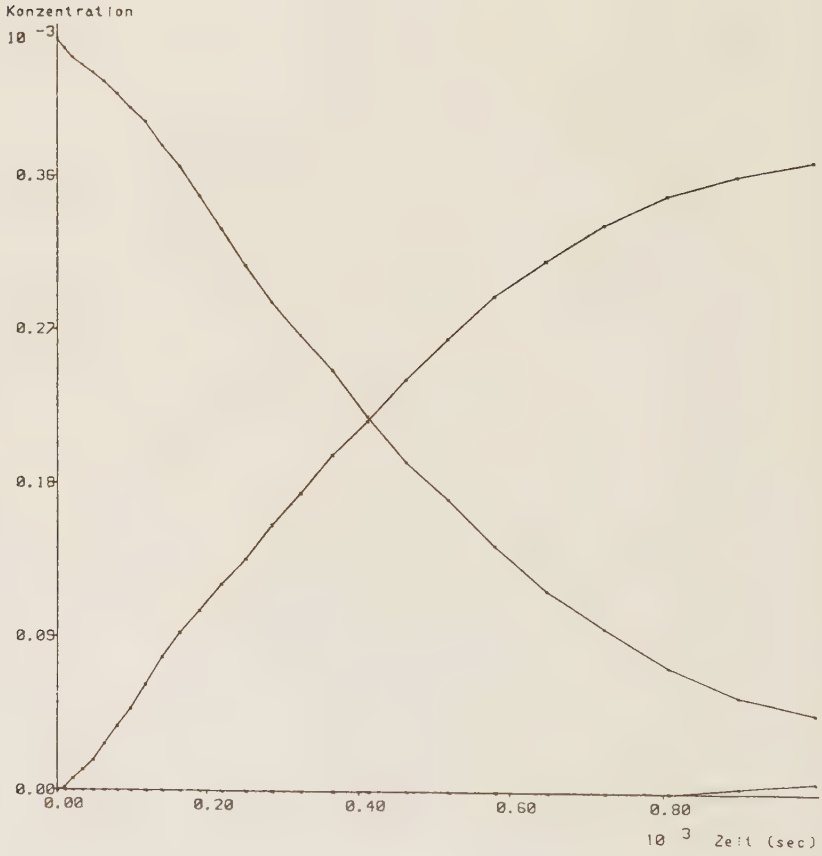


Abbildung 4.5 Ausschnitt aus Abb. 4.4



merisierung - die Phenanthrenkonzentration wird erst gegen Ende dieses Zeitabschnittes meßbar - und in Abb. 4.6 für den Anfang der Folgereaktion mit dem Maximum der cis-Stilben-Konzentration gezeigt. Der im Maximum der cis-Stilbenkonzentration erwartete Wendepunkt in der Phenanthrenkonzentration ist wegen der Meßwerteschwankungen nicht zu erkennen.

Die Quantenausbeuten konnten aus den Konzentrationsdiagrammen, der Lichtintensität I_0 und der Extinktionskoeffizienten ε_i^- bei der Bestrahlungswellenlänge abgeschätzt werden. Die Ergebnisse und die Parameter der Reaktion sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt. Damit konnte nun per Runge-Kutta-Simulation (siehe auch Kap. 2.4.3) der Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit rücksimuliert werden. Dies ist in Abb. 4.7 für den gleichen Zeitabschnitt wie in Abb. 4.6 geplottet. Hierin ist auch der Wendepunkt in der Phenanthrenkonzentration im Maximum der cis-Stilbenkonzentration gut zu sehen.

Eine exakte Auswertung einer Photofolgereaktion über das Reaktionschromatogramm ist nur möglich, wenn diese auch bei der Bestrahlungswellenlänge mitverfolgt werden kann. Da dies leider

Tabelle 4.1 Parameter der Stilben-Photoreaktion

Ausgangskonzentration	$a_0 = 4{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/l	
Lösungsmittel	Methanol/Wasser 3:1	
Bestrahlungswellenlänge	313 nm	
Lichtintensität	$I_0 = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$ Einstein/cm^2 · sec	
Detektionswellenlänge	262,5 nm	
Extinktionskoeffizienten	Bestrahlungs-	Detektionswellenlänge
	$\varepsilon_1^- = 15040$	$\varepsilon_1 = 15500$
in [l/mol·cm]	$\varepsilon_2^- = 1180$	$\varepsilon_2 = 16700$
	$\varepsilon_3^- = 350$	$\varepsilon_3 = 23300$
Quantenausbeuten	$\varphi_1^A = 0{,}4$	
	$\varphi_2^B = 0{,}2$	
	$\varphi_3^B = 0{,}03$	

Abbildung 4.6 Ausschnitt aus Abb. 4.4

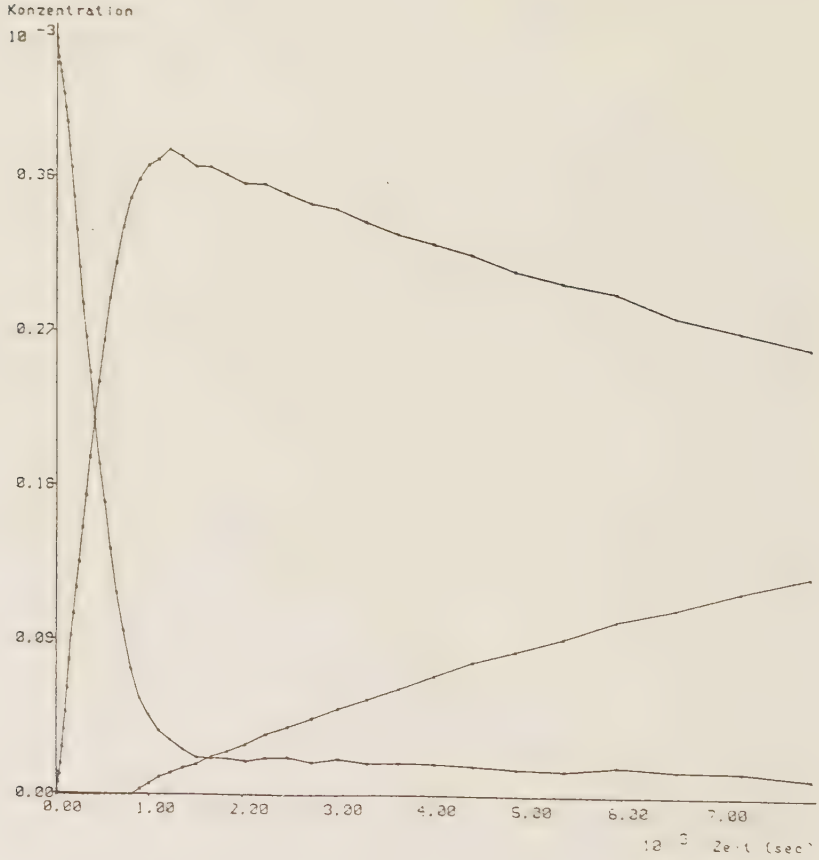
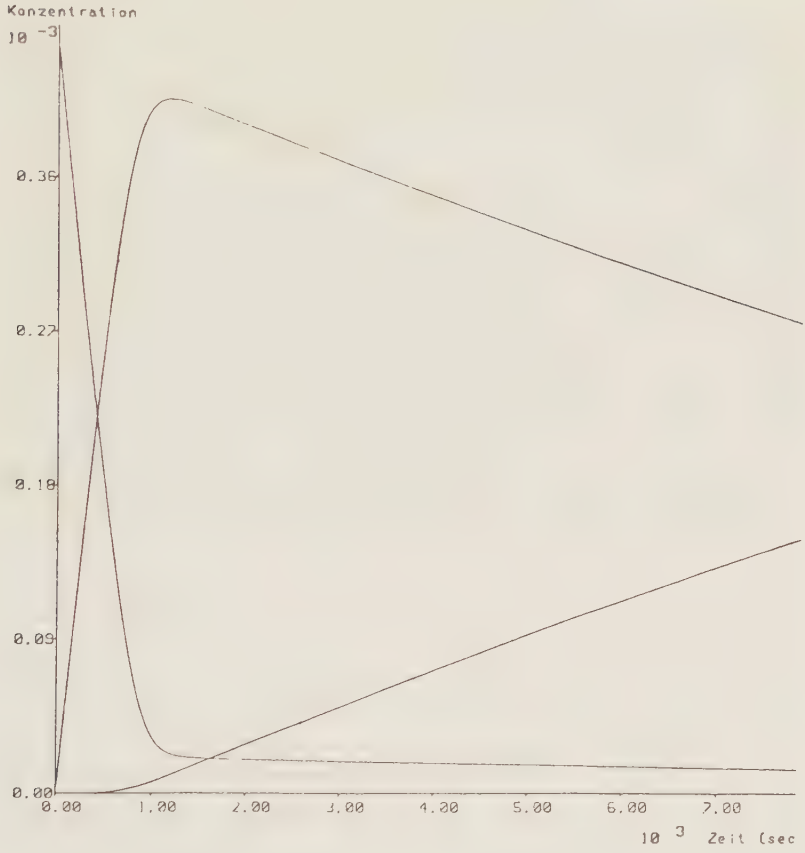


Abbildung 4.7

Runge-Kutta-Simulation



nicht der Fall war, wurden bei der Bestrahlungswellenlänge die von Kretschmer [16] gemessenen Extinktionswerte zu Grunde gelegt. Die Detektionswellenlänge ist mit 262,5 nm so gelegt, daß möglichst alle Komponenten bei ähnlich großem Extinktionskoeffizienten detektiert werden konnten. Die aus der Messung nach Gleichung (2.22) unter Berücksichtigung von (2.27) errechneten Extinktionskoeffizienten sind ε_1 = 15500 (trans-Stilben), ε_2 = 16700 (cis-Stilben) und ε_3 = 23300 (Phenanthren) in [l/mol·cm].

Prinzipiell ist es möglich und auch wünschenswert, jede Substanz in ihrem Absorptionsmaximum zu detektieren. Man erreicht dadurch die maximale Empfindlichkeit für die Konzentrationsbestimmung. Realisierbar sind solche Messungen mit Multiplexdetektoren in Form von Diodenarrays, die Spektren im Millisekundenbereich aufnehmen können. Damit kann in einer Messung sowohl jede Komponente in ihrem optimalen Absorptionsbereich erfaßt, als auch die Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge mitvermessen werden. Eine Auswertung nach Gleichung (2.22) ist auch möglich, wenn sich die Extinktionskoeffizienten ε_i auf verschiedene Meßwellenlängen beziehen.

5. Laborrechner

5.1 Rechner im Labor

Ein Rechner in einem analytischen Labor kann sehr vielfältige Aufgaben übernehmen: die Meßwertnahme zeitlich steuern, Meßwerte dokumentieren und speichern, Kenngrößen aus Meßwertereihen errechnen, Literatur recherchieren, Adreßkarteien führen und Textverarbeitungsmöglichkeiten bieten. Je nach vorhandener Peripherie können auch graphische Darstellungen, Diagramme, Schaltbilder usw. mit dem Rechner erstellt werden. Diese kurze Aufzählung zeigt schon, daß eine Datenverarbeitungsmaschine ein universelles Hilfsmittel im Labor ist. Das haben auch die meisten Meßgerätehersteller erkannt; sie rüsten daher ihre Geräte entweder mit "Eigenintelligenz" in Form eines Mikrocomputers oder einer genormten Schnittstelle aus, die einen Rechneranschluß gestattet. Nachteilig an diesen "intelligenten" Meßgeräten ist, daß sie nur eine sehr spezielle Aufgabe aus den vielen im Labor anfallenden Arbeiten übernehmen können.

Je nach Meßapparatur oder -methode fällt eine ganz unterschiedliche Anzahl von Meßwerten in verschiedenen Zeiträumen an. Meistens wäre ein angeschlossener Rechner auch zur Erfüllung weiterer Aufgaben in der Lage, kann dies jedoch wegen seines speziell auf eine Meßaufgabe zugeschnittenen Programmes nicht. Dies ergibt sich zum Teil daraus, daß für ein Gerät nur ein Ablaufsteuerungsprogramm in Maschinensprache geschrieben oder aber ein Personalcomputer angeschlossen wurde, der nur einen einzigen Programmablauf zuläßt. Ein solches Gerät kann die eingangs erwähnten Aufgaben nicht lösen.

Für eine Meßapparatur mit sehr aufwendiger Steuerung oder hoher Meßwerterate ist es oft unumgänglich einen eigenen, nur ihr selbst zugeordneten Rechner zu haben. Dieser sollte dann jedoch eine genormte Schnittstelle besitzen, um von einem

übergeordneten Laborrechner gesteuert, gezielt Meßwerte übergeben zu können.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt für einen Rechnereinsatz im Labor ist, ob das Gerät im Routinebetrieb mit immer wiederkehrendem gleichen Meß-, Auswertungs- und Dokumentationsablauf betrieben oder in einem Forschungslabor mit wechselnden Methoden und Apparaturen eingesetzt werden soll. Im ersten Fall sind ein oder mehrere Standardprogramme ausreichend, während ein Einsatz mit unterschiedlichen Meßgeräten große Anforderungen an das Betriebssystem des Rechners stellt.

Im Betriebssystem sind die grundlegenden Funktionen eines Rechners programmiert. Dieses sorgt für eine Umschaltung bei mehreren laufenden Programmen, ordnet die anfallenden Daten nach Dateien, stellt Uhrzeit und Datum zur Verfügung, verwaltet Zeichenein- und -ausgaben, bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der auf von außen (z.B. von Meßgeräten) kommende Anforderungen reagiert wird und verwaltet Programmanforderungen mit unterschiedlichen Prioritäten. Über diese Grundfunktionen hinaus, muß das Betriebssystem noch Interpreter oder Compiler für verschiedene Hochsprachen und Hilfsprogramme zum einfachen Programmentwickeln und -testen enthalten. Ein solches Betriebssystem ist das wichtigste Hilfsmittel zur Entwicklung eigener und Anpassung fremder Programme auf die anfallende Meßaufgabe.

Das sogenannte Echtzeitverhalten, d.h. die schnelle Reaktion auf Anforderungen von außen, ist besonders wichtig bei Meßproblemen. Dieses Echtzeitverhalten ist natürlich auch von dem verwendeten Mikro- oder Minicomputer selbst abhängig. Je kürzere Befehlsausführungszeiten die Maschine hat, desto schneller kann sie auch auf Anforderungen reagieren, diese beantworten und weitere entgegennehmen. Grundsätzlich sind Rechner mit größerer Wortlänge zu bevorzugen. Augenblicklicher Stand der Mikrocomputertechnik ist eine Wortlänge von 16-Bit, es wird jedoch auch schon der erste 32-Bit Mikroprozessor angeboten.

Für die Steuerungen der Experimente und deren Auswertung wur-

de ein 16-Bit Mikroprozessor TM 9900 der Firma Texas Instruments verwendet. Er hat 16 verschiedene Interruptebenen und eine Speicher-Speicher-Architektur. Diese erlaubt besonders kurze Programme und schnelle Programmmumschaltungen. Peripheriebausteine können bei diesem Mikroprozessor über eine spezielle I/O-Schnittstelle (CRU = communications-register unit) mit variabler Datenwortlänge und Einzelbitbefehlen einfach angesprochen werden. Ein gewisser Nachteil dieses 16-Bit-Prozessors der ersten Generation ist sein direkter Adressbereich von nur 64 kByte. Eine Adressbereichsumschaltung über die I/O-Schnittstelle, ein sogenanntes Paging, erlaubt jedoch eine fast beliebige Speichererweiterung. Die Speicherkapazität ist ein weiteres wichtiges Kriterium für die Wahl eines Laborrechners, da sie indirekt die Systemgeschwindigkeit mitbestimmt, weil Zugriffe auf Peripheriespeicher wie Floppy-Disks oder Winchester-Laufwerke sehr viel langsamer sind als der direkte Systemspeicherzugriff.

Als Betriebssystem wird auf diesem Rechner PDOS von Eyring Research eingesetzt. Es ist ein Mehrbenutzer (multiuser), Mehrprogramm (multitasking) Betriebssystem mit Echtzeitverarbeitung (realtime). Es läßt 8 Benutzer und 16 Programmläufe gleichzeitig zu.

Weiterer wichtiger Bestandteil eines Laborrechnersystems ist sein Massenspeicher. Seine Größe und Art richtet sich nach Speicherkapazitäts- und Geschwindigkeitsanforderungen. Sind viele Daten zu speichern und müssen augenblicklich abrufbereit sein, kommt nur ein Winchesterlaufwerk in Frage. Moderne Laufwerke haben bei 5 1/4 Zoll Plattendurchmesser eine Speicherkapazität bis zu 150 MByte. Wer keine so hohen Ansprüche an die direkt verfügbare Speicherkapazität stellt, ist mit Floppy-Disk-Laufwerken gut bedient. Sie haben einen hohen Entwicklungsstand erreicht und bieten Speicherkapazitäten bis zu 1 MByte. Auch damit lassen sich große Datenmengen halten, wenn der Datenträger - die Floppy - gewechselt wird. Dies ist insbesondere für Meßanlagen von Vorteil, da die Meßwerte ge-

speichert und später weiterverarbeitet werden können. Für diese Anwendungen ist eine Winchester-Speicherung nicht sinnvoll, weil auch eine Winchester großer Kapazität irgendwann ihre Grenze erreicht, und das Speichermedium, die Platte, bei den heutigen Ausführungen nicht gewechselt werden kann. Floppies dagegen sind als Speichermedium preiswert, die Daten werden damit portabel und können somit auch an einem anderen Rechner gleichen Typs verarbeitet werden. Dies ist vor allem bei grösseren Datenmengen von Vorteil, da dieser indirekte Datentransport schneller ist als die meisten Datenleitungen.

Andererseits muß es aber in einem Labor mit mehreren Laborrechnern auch möglich sein, Daten über feste Leitungen von Rechner zu Rechner zu übertragen. Für diesen Zweck werden in letzter Zeit sogenannte Netzwerke angeboten, die bei minimalem Verkabelungsaufwand, ein Maximum an Übertragungsgeschwindigkeit und hohes Maß an Flexibilität zulassen. Bezieht das Betriebssystem alle im Netzwerkverbund vorhandene Rechner mit ein, so agiert dieser Rechnerverbund für den Benutzer als ein einziger größerer Rechner. Der Benutzer kann dann sowohl die Rechenleistung eines anderen Laborrechners als auch dessen Peripherie, wie die der eigenen Maschine mit einsetzen. Hat er an unterschiedlichen Geräten, die nicht mit seinem Laborrechner direkt verbunden sind, gemessen, kann er jedoch von diesem Stand und Ergebnis der Messungen erfragen, sie abspeichern und weiterverarbeiten. Rechnerverbundnetze dieser Leistungsfähigkeit sind allerdings auf Rechner gleichen Typs und nicht zu große Rechner-Rechner-Entfernungen zugeschnitten und werden als lokale Netzwerke bezeichnet. Rechnernetze mit unterschiedlichen Rechnertypen und beliebigen Entfernungen nennt man dagegen globale Netze. Bei dieser Art von Verbindungen werden nur Daten zwischen den Teilnehmern am Netz transportiert. Solche Datendienste werden von der Bundespost in Form der Datex-Netze angeboten.

Für einen Laborbetrieb relevant sind lokale Netzwerke. Auf Grund der Entwicklungen in der Elektronik, die immer leistungs-

fähigere Mikrocomputerchips herstellt, werden wahrscheinlich lokale Netzwerke mit verteilter Intelligenz nicht so sehr an Bedeutung gewinnen, da ein Datentransport über Verbundleitungen immer mit einem Geschwindigkeitsverlust verbunden ist. Sinnvoll jedoch lassen sich Rechner-Netze zur Datenübertragung im Sinne eines Ergebnisaustausches der einzelnen Rechner untereinander und zur Mitbenutzung spezieller teurer Peripheriegeräte durch alle Netzwerkteilnehmer nutzen. Zur Zeit sind in Amerika große Meßgeräte- und Computerhersteller dabei das Datenformat für die Übertragung zu standardisieren [9]. Globale Netze, wie das Datex-Netz der Post können für Laboranwendungen in Form von Literaturrecherchen in großen Datenbanken interessant werden.

Bei der Aufbereitung von Labordaten ist auch deren Darstellung ein weiterer wichtiger Aspekt. So sind digital als Zahlenkolonnen gespeicherte Spektren extrem unanschaulich. Als Meßkurve auf einem Bildschirm oder Plotter ausgegeben, sind sie leichter zu interpretieren. Daher sollte ein Laborrechner oder ein -verbund über entsprechende Graphikmöglichkeiten verfügen. Auch hier ergeben sich auf Grund neuerer Entwicklungen in der Elektronik preiswerte Möglichkeiten monochromer oder farbiger Graphiken. Solche hochintegrierten Graphikprozessoren benutzen das Raster-Scan-Verfahren, bei dem in einem Zeittakt alle Bildpunkte (Pixel) einer Punktspeichermatrix auf einen Videoschirm ausgegeben werden. Die Qualität der Bildgraphik steigt dabei sowohl mit der Frequenz des Zeittaktes (Flimmerfreiheit), als auch mit der Auflösung des Punktrasters. Gängige Videoprozessoren haben eine Bildwiederholfrequenz von 50 Halbbildern in der Sekunde und eine Punktauflösung von 1024 mal 512 Punkten. Diese Daten stehen in Einklang mit international üblichen Fernsehnormen; damit sind diese Geräte recht preiswert. Für spezielle Anwendung gibt es auch Geräte mit einer Bildwiederholfrequenz von 100 Vollbildern in der Sekunde und 4096 mal 4096 Bildpunkten; diese Geräte sind - besonders in Farbausführung - recht teuer und daher nur für Spezialanwendungen

geeignet.

Zur Ausgabe und Dokumentation solcher Videographiken auf Papier sind Plotter geeignet. Bedingt durch die relativ große Verbreitung von Home- und Personalcomputern gibt es relativ preiswert leistungsfähige Geräte. Preisunterschiede sind bedingt durch das maximal vom Plotter zu verarbeitende Papierformat und die Zeichengeschwindigkeit. Wichtig für Laboranwendungen ist, daß meßbare Unterschiede auch auf dem Plotter gut dargestellt werden können.

Eine der schwierigsten Aufgaben ist die Verbindung von Meßgerät und Rechner. Sie kann sich auf verschiedenen Ebenen vollziehen und bedarf meist einer individuellen Lösung. Sollte sich die bei den Netzwerken angedeutete Normung der Datenformate durchsetzen, so wäre hierdurch eine große Vereinfachung zu erreichen. Da diese Norm jedoch eine Zukunftsversion ist und in einem Labor viele Meßgeräte unterschiedlicher Art und verschiedenen Alters stehen, muß man sich dadurch behelfen, daß man für den Rechner viele Kommunikationsmöglichkeiten vorsieht.

Neuere Geräte sind oft mit einer IEC-Schnittstelle versehen. Das ist eine parallele Schnittstelle mit hoher Übertragungsgeschwindigkeit in beiden Richtungen und der Möglichkeit bis zu 32 Geräte gleichzeitig anzuschließen. Bei neueren Geräten erlaubt diese Schnittstelle sowohl das Gerät zu steuern, als auch Meßwerte zu übernehmen. Der Anschluß erfolgt über ein 24 adriges Kabel; die Kabellänge ist jedoch auf wenige Meter beschränkt. Wird diese Schnittstelle vom Rechner unterstützt, ist die Erstellung von Steuerungs- und Datenerfassungsprogrammen einfach. Bisher gibt es allerdings nur sehr wenige Geräte für chemische Labors mit einer derartigen Schnittstelle, verbreiteter ist diese bei "intelligenten" elektronischen Meß- und Steuergeräten.

Eine andere Normschnittstelle ist die sogenannte V24-Schnittstelle. Bei ihr werden die Daten bitweise seriell mit fester

Taktrate übertragen. Die Entfernung Meßgerät-Rechner darf dabei wesentlich größer sein als beim IEC-Bus, die Übertragungsgeschwindigkeit ist aber entschieden langsamer. Werden vom Rechner sowohl unterschiedliche Datenformate als auch Taktraten - sogenannte Baudrates - zugelassen ist die Verbindung Rechner-Meßgerät ebenfalls einfach. Leider ist auch diese Schnittstelle nur bei wenigen analytischen Geräten anzutreffen.

Häufiger findet man bei diesen Geräten Parallelschnittstellen, bei denen die Daten direkt anliegen oder multiplex im BCD-Code (als einzelne Ziffern) übertragen werden. Schnittstellen dieser Art besitzen keinerlei Normung, daher muß für viele solche Anschlußprobleme eine eigene Hardwarelösung gefunden werden. Manchmal lassen sich diese Geräte jedoch an eine Parallelschnittstelle des Rechners anschließen. Die Software für diese Schnittstelle ist nicht einfach zu erstellen und muß oft auf Grund der Geschwindigkeitsanforderungen in Assembler geschrieben werden. Schnittstellen dieser Art erweisen sich mitunter als störanfällig und müssen dann durch Potentialtrennung mittels Optokoppler entstört werden. Die Datenübertragung geschieht dabei unidirektional, daher sollte der Rechner sowohl die parallele Ein - als auch Ausgabe erlauben.
Analog arbeitende Geräte besitzen meist keinerlei Digitalausgang. Bestenfalls haben sie einen Schreiberausgang, an dem eine dem Meßwert proportionale Spannung anliegt. Um auch sie anschließen zu können, sollte der Rechner mit einem Analog-Digital-Wandler (ADW) ausgerüstet sein. Dessen Präzision, die meist in Bit-Auflösung angegeben wird, und dessen Umsetzungsrate müssen an das Meßproblem angepaßt werden. Ausreichend für viele Anwendungen sind 12-Bit-ADWs; sie besitzen eine Auflösung von 1:4096, d.h. bei 1 Volt Eingangsempfindlichkeit können noch 0,25 mV aufgelöst werden. Das Temperaturverhalten eines ADW ist ebenfalls in die Betrachtung mit einzubeziehen: die Temperatur- und Langzeitdrift dürfen nicht größer als die Auflösung sein. Dies bleibt leider bei vielen ADWs unberücksichtigt und bedingt, daß viele 16-Bit ADWs nur eine Präzision

von 12-Bit erreichen. Die Wandlungszeit richtet sich nach der Geschwindigkeit der Signaländerung und muß nach dem Sampling Theorem für periodische Vorgänge mindestens die Hälfte des Periodizitätsintervalls betragen. Gängige 12-Bit-ADWs haben heute Wandlungszeiten von 30 Mikrosekunden - schnelle Wandler arbeiten mit 1 Mikrosekunde. Bei einigen Wandlern ergeben sich schnellere Wandlungszeiten, wenn man auf die volle Auflösung verzichtet. Die Leistungsdaten beziehen sich auf hochintegrierte oder hybride ADWs, bei denen alle Wandlerkomponenten auf dem gleichen Substrat sitzen und, die dadurch bedingt ein besseres Temperatur-verhalten zeigen. Sind mehrere analoge Signale von unterschiedlichen Meßgeräten aufzunehmen, kann der ADW mit einem Multiplexer versehen werden, dessen Eingänge auf die einzelnen Meßgeräte umgeschaltet werden. Mit zu berücksichtigen ist dabei die Verringerung der Wandlungsrate bezogen auf ein Meßgerät. Abschirmungen der Verbindungskabel Meßgerät-Rechner sind auch bei dieser Schnittstelle anzuraten. Die Verbindungslänge ist so kurz wie möglich zu halten, um Einstreuungen und die damit verbundenen Meßwerteverfälschungen zu vermeiden. Da diese Schnittstelle sehr universell ist - es können alle Meßgeber, die eine dem Meßwert proportionale Spannung abgeben, direkt angeschlossen werden - sollte sie in keinem Laborrechner fehlen.

Zu Steuerungs- und Regelzwecken kann es auch erforderlich sein, daß vom Rechner eine variable Spannung ausgegeben werden muß. Damit kann z.B. in der HPLC vom Rechner ein beliebiger Lösungsmittelgradient gesteuert werden. Dies geschieht über Digital-Analog-Wandler (DAW), die einen digitalen Datenwert in eine Spannung umsetzen. Wie bei den ADWs gibt es auch bei den DAWs eine Präzisionsangabe in Bit und eine Wandlungszeit. Die Bit-Angabe sagt aus, in wieviel Schritten Spannungen ausgegeben werden können. Ein 12-Bit-DAW, das Pendant zum 12-Bit-ADW, kann eine Spannung in 4096-Schritten ausgeben. Die Wandlungszeiten für DAWs sind meist schneller als die der ADWs und gehen bei 12-Bit Genauigkeit bis in den Nanosekundenbereich.

Mit den bisherigen Ausführungen sollten die Einsatzmöglichkeiten eines Laborrechners aufgezeigt und seine wichtigsten Bestandteile erläutert werden. Um bei der Vielfalt der Einsatzgebiete eine passende Ausstattung des Laborrechners mit Schnittstellen, Speicher, Massenspeicher und Graphik zu bekommen, ist ein modularer Aufbau mit einzelnen, auch alternativen Funktionskomponenten unumgänglich. Ein modular konzipierter Rechner ist auch gut geeignet, ein schon komplett mit Meßgeräten ausgestattetes Labor, nachträglich an eine Datenverarbeitung anzubinden. Die erforderlichen Schnittstellen können, je nach Bedarf, in den Rechner eingesetzt werden; so kann z.B. eine älteres Gerät mit hoher Datenrate und Schreiberausgang mit einer ADW-Karte mit eigenem Speicher und Prozessor gut in den Laborrechner integriert werden. Diese Multiprozessor-Systeme haben den Vorteil sehr hoher Datenübertragungsgeschwindigkeiten zwischen den einzelnen Prozessoren. Der zweite Prozessor verwendet die Peripherie und Spannungsversorgung des Hauptprozessors mit. Er besitzt aber die für seine spezielle Aufgabe erforderlichen Komponenten wie Speicher, Schnittstelle usw. selbst und beeinflußt die Arbeitsgeschwindigkeit des Hauptprozessors, außer bei Benutzung dessen Peripherie, nicht. Mit weiteren "intelligenten" Steuer- und Schnittstellenkarten läßt sich so, unter der Verwendung gängiger elektronischer Bauelemente ein Laborrechner mit sehr gutem Echtzeitverhalten aufbauen.

Dies ist für neu entwickelte Meßgeräte und deren sinnvollen Einsatz oft unumgänglich. Die Entwicklung von lichtempfindlichen Diodenmatrizen - sogenannten Diodenarrays - hat es möglich gemacht, ganze Spektren im Millisekundenbereich mit einer Wiederholrate von mehreren hundert Spektren in der Sekunde, aufzunehmen. Diese Diodenarrays können gut bei der Verfolgung schneller Kinetiken und auch als UV/VIS- Detektoren in der HPLC eingesetzt werden. Bei der Menge der anfallenden Daten ist die Interpretation und Auswertung nur noch mit einem Rechner möglich.

Ein Rechner, der viele oder die meisten der o.e. Aufgaben bei einem akzeptablen Preis zu leisten vermag, war bisher kommerziell nicht erhältlich. Es gibt zwar Minicomputer, die mit entsprechender Peripherie viele der erwähnten Aufgaben lösen können, aber meist nicht das erforderliche Echtzeitverhalten haben und sehr teuer sind. Preiswerten Personal- oder Homecomputern fehlen oft die entsprechenden Schnittstellen - sie sind zu wenig flexibel. Daher wurde begonnen für Laboranwendungen, von einer bestehenden Grundkonfiguration von Mikrocomputerplatinen ausgehend, einen modularen Rechner aufzubauen. Da einige der existierenden Module nicht die erforderlichen Leistungsmerkmale besaßen, wurden eigene Karten für dieses System entwickelt. Alle Platinen wurden mit modernen hochintegrierten Funktionsbausteinen versehen, die einen einfachen und platzsparenden Aufbau ermöglichten. Die einzelnen Komponenten des Rechners, das Betriebssystem und Teile der dazu entwickelten Programme werden detailliert in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

5.2 Betriebssystem

Wie schon in Kap. 5.1. angesprochen, ist das Betriebssystem das wichtigste Hilfsmittel beim Einsatz eines Laborrechners in der Forschung mit ihren wechselnden Aufgabenstellungen. Ist es benutzerfreundlich, so vereinfacht sich die Programmerstellung erheblich. Betriebssysteme für Rechner gibt es viele; Systeme, die eine einfache Steuerungsprogrammierung zulassen, jedoch erst in neuerer Zeit, da durch den Preisverfall hochintegrierter Schaltkreise ein vermehrter Einsatz, auch in kleineren Systemen bis hinab zum Haushaltsgerät, möglich wurde. Im Gegensatz aber zu Haushaltsgeräten, bei denen auf Grund großer Stückzahlen ein aufwendiges Assemblerprogramm die günstigste Lösung ist, muß sich ein Laborrechner auch in einer einfach zu erlernenden Hochsprache zu Steuerungszwecken programmieren lassen. Eine solche weitverbreitete Sprache ist z.B. BASIC. In ihr geschriebene Programme können schrittweise ausgetestet werden. BASIC ist leider keine genormte Programmiersprache, daher ist es nicht immer leicht, in verschiedenen Sprachdialekten geschriebene Programme auf einen anderen Rechner zu transportieren. Dies ist jedoch umso leichter möglich, je größer der Sprachumfang des verwendeten BASICs ist.

Ein Betriebssystem, das diese Anforderungen zum großen Teil erfüllt, ist PDOS von Eyring Research. Es ist ein Mehrbenutzer - bis zu 8 Benutzer gleichzeitig -, Mehrprogrammbetriebssystem - bis zu 16 parallel laufende Programme - mit der Möglichkeit zur Echtzeitsteuerung. Die Zeitsteuerung und die Umschaltung zwischen Benutzern und Programmen geschieht dabei über einen programmierbaren Zeitgeberbaustein. Der von diesem Baustein vorgegebene Takt - er ist in 4 Stufen modifizierbar - steuert rechnerintern Uhrzeit- und Datumsprogramm und ist dem Benutzer über sogenannte Events zugänglich. Da dieser Zeittakt von einer Quarzfrequenz abgeleitet wird, ist er sehr präzise. Dem Benutzer stehen über das Betriebssystem Zeittakte von 1/5 tel bis 20 Sekunden zur Verfügung. Für noch höhere Zeitauflösungen gibt es

weitere programmierbare Intervallzeitgeber, die sich in 64 Mikrosekundenschritten bis 16 Millisekunden programmieren lassen.

Die Rechenzeitzuteilung an Benutzer und Programme erfolgt reihum und kann im Rahmen von 1 bis 100 Zeittakten variiert werden. Damit kann gewissen Programmen mehr Rechenzeit gegeben, also eine höhere Priorität eingeräumt werden.

Wichtig für eine Echtzeitprogrammierung von Meßgeräten ist nun, daß bei Anforderungen eines Meßgerätes - es steht z.B. ein Meßwert zur Ausgabe an - diese sofort bedient werden. Das geschieht über Interrupts, also Programmunterbrechungen, die vom angeschlossenen Gerät ausgelöst werden. Die Interrupts sind beim TM 9900 in 15 Ebenen unterschiedlicher Priorität gegliedert. Sie können über das Betriebssystem zugelassen und gesperrt werden. Interruptbearbeitung ist dabei aus jeder der zum Betriebssystem angebotenen Programmiersprachen möglich; ihre Verwendung richtet sich dabei in der Hauptsache nach den Geschwindigkeitsanforderungen. Nach Beendigung einer solchen Programmunterbrechung kehrt das Betriebssystem in den normalen Zeitbetrieb zurück und akzeptiert - je nach gesetzter Sperre - die nächste Programmumschaltung. Auf Grund der unterschiedlichen Prioritäten kann von einem Interrupt höherer Priorität sogar selbst die Bearbeitung eines Interrupts niedrigerer Priorität unterbrochen werden. Sind die Geschwindigkeitsanforderungen eines angeschlossenen Gerätes nicht sehr hoch, dann können sich mehrere Geräte die gleiche Interruptebene teilen; dies gilt z.B. für Datensichtgeräte.

Benutzer und Programme können untereinander Daten über sogenannte Mailboxes austauschen; unabhängig voneinander laufende Programme können Zustände über Events mitgeteilt bekommen. Damit wird im Mehrbenutzerbetrieb der Zugriff auf ein bestimmtes Gerät - sei es Drucker, Plotter oder Meßgerät - derart geregelt, daß es nur für ein Programm oder einen Benutzer zur selben Zeit zugänglich ist. Hat dieser oder dieses seine Arbeit mit dem Gerät beendet, wird es dem System per Event mitgeteilt,

und ein anderes Programm oder ein anderer Benutzer kann darauf zugreifen. Mittels dieser Events können sich Programme auch gegenseitig aktivieren und desaktivieren.

Die Datenverwaltung ist ein weiterer wesentlicher Bestandteil eines Betriebssystems. Daten sollten in Dateien - auch Files genannt - abgelegt werden können, und die Fileverwaltung sollte vom Betriebssystem übernommen werden. Zu einer guten Dateienverwaltung gehört, daß eine Datei mit einem Namen angesprochen werden kann, Datum und Uhrzeit ihres Entstehens und des letzten schreibenden Zugriffs protokolliert werden, es unterschiedliche Typen von Dateien gibt und diese schreibgeschützt werden können. In PDOS sind diese Forderungen erfüllt. Es gibt 8 verschiedene Filetypen, die im Filedirectory - der Namensliste der Dateien - in 255 Level untergliedert werden können. Files werden in PDOS dynamisch verwaltet, d.h. die Filelänge muß nicht von vorneherein festgelegt werden und kann bis zur physikalischen Grenze des Speichermediums ausgedehnt werden. Darüberhinaus können über Filenamen nicht nur Speichereinheiten, sondern auch Ein- oder Ausgabegeräte angesprochen werden. Dieser spezielle Filetyp, Treiberfile genannt, ist ein kurzes Assemblerprogramm, das, in einen Filebuffer geladen, die Datenausgabe, statt auf Diskette, auf einen Drucker umzulenken vermag. Die Fileverwaltung arbeitet mit logischen Datenblöcken fester Länge, die über Zeiger in beiden Richtungen verkettet sind. Damit ist auch das auszugsweise Schreiben und Lesen eines Teils der Daten einer Datei - der sogenannte random access - möglich. Das physikalische Speichermedium begrenzt die Fileverwaltung nur durch die Zahl der zur Verfügung stehenden Blöcke. Dadurch wird vom Benutzer der Unterschied, ob auf Diskette oder Winchester zugegriffen wird, nur über das Speichervolumen und die Zugriffsgeschwindigkeit wahrgenommen.

Die Verbindung des Betriebssystems zum Massenspeicher wird über Gerätetreiber hergestellt und ist daher sehr flexibel. Gerätetreiber sind Programme in Maschinensprache, die mit der an sie übergebenen Datenblocknummer, unter Berücksichtigung der

speziellen Eigenheiten des angeschlossenen Speichers, die gewünschte Information schreiben oder lesen. Als Massenspeicher lassen sich Floppy-Disk-, Winchesterlaufwerke, Magnetblasenspeicher und über serielle Schnittstellen sogar auch die Massenspeicher anderer PDOS-Rechner verwenden.

Jedem Benutzer von PDOS stehen zwei serielle Ausgabeeinheiten zur Verfügung - normalerweise Datensichtgerät und Drucker. Die Baudrates für die beiden Schnittstellen sind unabhängig voneinander über das Betriebssystem programmierbar. Die Ausgabe eines oder beider Kanäle ist mit einfachen Kommandos auch auf Files möglich. Das ist eine weitere einfache Methode, mit der die Zeichenausgabe auf Datensichtgerät, Drucker oder File gelenkt werden kann. Ähnliches gilt auch für die Zeicheneingabe: sie erfolgt normalerweise von der Tastatur, kann aber ebensogut aus einem File erfolgen. Mittels dieser Umschaltungen können für den Dialog am Datensichtgerät geschriebene Programme einfach als Hintergrundprogramme - sogenannte Tasks - laufen, wenn sie ihre Eingaben aus einem File beziehen.

Interessant, nach der Charakterisierung der wichtigsten Eigenschaften des Betriebssystems, ist auch, daß der Betriebssystemkern inklusive der Filebuffer und Mailboxes nur 12 kByte Speicherplatz belegt; dies macht ihn gerade für Mikrocomputeranwendungen prädestiniert.

Zur einfachen Programmierung werden zu PDOS Assembler, BASIC, Pascal und Forth angeboten. In Aussicht gestellt ist auch ein C-Compiler. Darüberhinaus werden viele sogenannte Utility-Programme mitgeliefert, die das Testen und Erstellen von Programmen, das Kopieren von Dateien und eine Diagnostik des Speichermediums erleichtern. Dazu gehören ein Bildschirmeditor, mit dem beliebige Texte bearbeitet werden können, ein Sektoreditor mit dem direkt Speicherinhalte auf dem angeschlossenen Massenspeicher geändert werden können, Sortier-, Kopier-, Filetransfer-, Filekatalogprogramme, ein Debugger mit Assembler, Disassembler und viele weitere Hilfsprogramme.

Ein Betriebssystem läßt sich nur sinnvoll verwenden, wenn es gut dokumentiert ist. Die mit PDOS gelieferten Unterlagen beschreiben alle Teile des Betriebssystems knapp, aber präzise. Für die Programmierung in Assembler sind alle Betriebssystemaufrufe in ihrer Funktion erklärt und können in eigenen Programmen verwendet werden. Das erleichtert die Arbeit sehr, da Zeichenein- und -ausgaben, das Abspeichern von Daten auf Files, Binär-Dezimalwandlung, Floatingpointoperationen usw. vom Betriebssystem übernommen werden.

Ebenso beschrieben sind die Hochsprachen, Betriebssystemkommandos, Assembler, Debugger, das Erstellen von Treiberfiles und Gerätetreibern sowie die Utility-Programme.

Für eigenständige Steuerungen können mehrere, in unterschiedlichen Programmiersprachen geschriebene Programme in Verbindung mit Teilen des Betriebssystems so aufbereitet werden, daß deren nichtvariable Bestandteile in einen Lesespeicher, z.B. ein EPROM, gegeben werden können. Ein solches Steuermodul kann direkt auf einem PDOS-Rechner geladen und getestet werden; es funktioniert dann als eigenständiges System.

Auch eine Verbindung von Assembler und BASIC-Programmen innerhalb eines Programmes ist leicht möglich. So können nicht zeitkritische Programmteile wie Parametereingaben, Ausdruck von Kommentaren und Meßwerten in BASIC geschrieben werden und kann die schnelle Meßwertaufnahme ein Assemblerunterprogramm sein.

5.3 Programmerstellung für Laboranwendungen

Da, wie schon angedeutet, kinetische Messungen Routinemessungen verwandt sind, können bei diesen durch Steuerungsprogramme der Meßablauf verbessert, die Präzision bei der Zeitmessung erhöht und Meßfehler vermieden werden. Je nach Schnelligkeit der zu untersuchenden Vorgänge ist ein "Handbetrieb" oftmals gar nicht möglich. Rechnergesteuertes Messen erlaubt es, die Fehler bei der Zeitmessung so zu drücken, daß sie gegenüber Fehlern in den Messungen zur Konzentrationsbestimmung vernachlässigt werden können. Auch kann durch dynamisches Verändern der Zeitintervalle während der Messung eine sinnvolle Reduktion der Meßdaten ohne Verlust an Aussagekraft erreicht werden. Eine besondere Bedeutung hat dies bei komplexen Reaktionen, die in mehreren Schritten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen.

Der prinzipiell immer gleiche Ablauf bei kinetischen Messungen läßt eine starke Strukturierung der Programme zu. Hat man einmal für die elementaren Programmteile Functions, Unterprogramme oder separate Steuerungsprogramme geschrieben, kann eine neue Meßaufgabe leicht bewältigt werden. Daher ist es unabdingbar, sich vor der Programm- oder -paketerstellung ein genaues Ablaufschema - ein Struktogramm, ein Flußdiagramm oder ähnliches - anzulegen. Dazu sollte für bestimmte Programmabschnitte, so weit irgend möglich, auf vorhandene Programmteile zurückgegriffen werden. Das hat unter anderem den Vorteil, daß z.B. bei Änderung des Datenformates zur Abspeicherung - vielleicht auf Grund einer wünschenswerten Normung - nur ein Programmsegment ausgetauscht werden muß. Zur Gliederung eines Programmes in Segmente oder Teilprogramme sollte immer überlegt werden, in welcher Weise die Segmente Daten austauschen müssen, und dann eine, sowohl hinsichtlich der Geschwindigkeit, als auch des Speicherplatzes, befriedigende Lösung gefunden werden.

Vorteil solchermaßen modular aufgebauter Software ist, daß Teilprogramme, falls sie gestiegenen Geschwindigkeits- oder

Speicherplatzansprüchen nicht genügen, durch bessere Algorithmen oder ein schneller laufendes Assemblerprogramm ersetzt werden können. Erleichtert wird dabei ebenfalls das Austesten der Programme, dessen Zeitaufwand oft unterschätzt wird und der meist den der Programmerstellung übertrifft, da die einzelnen Modulen unabhängig voneinander getestet werden können.

Ein schon vorhandenes Programm ist nur sehr schwierig in seine Bestandteile zu gliedern, daher muß die Erarbeitung des Programmkonzeptes - was soll das Programm leisten, welche Wahlmöglichkeiten sollen vorgesehen werden, wie soll es mit anderen Programmen kommunizieren, usw. - vor der eigentlichen Programmerstellung erfolgen. Das gilt sowohl für ganze Programmpakete als auch für die einzelnen Module selbst. Die Umsetzung eines gut ausgearbeiteten Konzeptes in eine Programmiersprache ist dann reine Routinearbeit. Unabdingbare Voraussetzung dafür ist, daß das Betriebssystem und die Hochsprachen einen solchen Programmaufbau unterstützen.

Für kinetische Anwendungen wurde in unserem Labor ein Schritt in dieser Richtung durch Festlegung eines einheitlichen Datenformates getan. Dieses Datenformat ist immer gleich, sei es, daß es sich um Spektren, aufgenommen mit einem optischen Vielkanalanalysator oder einem konventionellen UV/VIS-Spektrometer, handelt, um Chromatogramme bei einer Wellenlänge, oder mit einem Diodenarraydetektor aufgenommene Spektrenfolgen. Die Unterscheidung der Meßwerteinheiten, die Identifizierungsnummer der Messung und eine laufende Nummer für Spektren wird über den Filenamen gegeben. So ist es dann z.B. möglich für alle Meßwerteverarbeitungsprogramme - sei es die graphische Darstellung der Meßwerte oder die Berechnung der Konstanten kinetischer Differentialgleichungen - ein einheitliches Meßdatenlese- und -speicherungsprogramm zu entwickeln.

Insbesondere bei der Auswertung kinetischer Meßdaten treten immer die gleichen Teilprobleme wie numerische Ausgleichs-, Differenziations-, Integrationsverfahren, Matrizenoperationen, Anfangswertprobleme, statistische Auswertungen und graphische

Darstellungen auf, sodaß, bei entsprechend vorhandenen Modulen, leicht Programme für spezifische Auswertungen zusammengestellt werden können. Zusätzlich erleichtert wird dadurch die Dokumentation der Programme, die sich auf eine Beschreibung der Funktion beschränken kann und nicht auf Details wie Datenformat, graphische Darstellung usw. eingehen muß, da diese für die einzelnen Module schon vorhanden ist.

5.4 Rechnergesteuerte Meßverfahren zur kinetischen Analyse von Reaktionssystemen in Lösung

Zur kinetischen Analyse einer Reaktion, müssen alle an der Reaktion beteiligten Substanzen in ihrer zeitlichen Änderung erfaßt sein. Zu diesem Zweck können die unterschiedlichsten Konzentrationsbestimmungsverfahren eingesetzt werden. Um dabei zwischen verschiedenen möglichen Reaktionswegen - unterschiedlichen Mechanismen - differenzieren zu können, muß die Konzentrationsbestimmung hinreichend genau sein. Je komplexer der Mechanismus ist, d.h. aus je mehr einzelnen Reaktionsteilschritten er besteht, desto höher sind die Genauigkeitsanforderungen an die Konzentrationsbestimmungsmethode.

Besonders gut geeignet sind UV/VIS-spektroskopische Methoden, die eine einfache Messung genau, schnell und ohne Beeinflussung der Probe selbst gestatten. Eine Apparatur zur spektroskopischen Verfolgung einer thermischen Reaktion im Spektrometer besteht nur aus einer Küvette mit einer thermostatisierbaren Halterung. Zur Reaktionsverfolgung mit dieser Apparatur muß die Probe zu möglichst vielen Reaktionszeitpunkten vermessen werden. Wichtig dabei ist, daß die Reaktionszeit genau mitgemessen wird, und die zeitliche Aufeinanderfolge der Meßwertnahmen an den Reaktionsmechanismus angepaßt werden kann. Bis auf wenige Ausnahmen ist es in der Kinetik nicht sinnvoll, in äquidistanten Zeitabständen zu messen.

Der Meßablauf bei einer kinetischen Messung ist dem Routinebetrieb eines analytischen Labors sehr ähnlich. Der Hauptunterschied besteht darin, daß sich verschiedene Meßwerte nicht durch das Probenwechseln ergeben, sondern die Probe sich durch das Reaktionsgeschehen ändert. In beiden Fällen wird die Zusammensetzung der Probe analysiert. Programme zur Steuerung eines kinetischen Meßablaufes lassen sich daher auch leicht für automatische Routinemessungen modifizieren. Die so gewonnenen Meßwerte werden, versehen mit ihren Kenndaten, den Geräteparametern, Zeit und Datum auf einem Datenträger zur späteren

Weiterverarbeitung und Darstellung gespeichert.

Man geht also bei kinetischen Untersuchungen so vor, daß eine bekannte Ausgangsverbindung entsprechenden Einflüssen (Temperatur, Licht, Reaktionspartner usw.) unterworfen wird, und zeitliche Änderungen einer Meßgröße verfolgt werden. Nun sind - gerade in Lösung - spektroskopische Meßwerte nicht stoffspezifisch. Man bekommt meist nur ein Gesamtmeßsignal, das der Summe der Konzentrationen der einzelnen Reaktionspartner und nicht der Konzentration eines Reaktionspartners proportional ist. Kennt man nun nicht alle entstehenden Stoffe, bekommt man keine Aussage über die Konzentrationsänderung einzelner Reaktionspartner und kann nicht zwischen diversen in Betracht gezogenen Reaktionswegen unterscheiden (siehe Kap. 2.1).

Bei der Auswahl differenzierender Meßmethoden bezüglich der einzelnen Komponenten ist darauf zu achten, daß eine gute Genauigkeit bei der Bestimmung erreicht wird, ein geringer Probenbedarf, d.h. eine große Empfindlichkeit des Verfahrens, eine kurze Analysenzeit und die Erfassung aller an der Reaktion beteiligten Komponenten gegeben sind. Wichtig ist auch die einfache Handhabung des Verfahrens, um einen gesteuerten Meßablauf zu ermöglichen.

Als geeignetstes Verfahren unter verschiedenen getesteten, wie DC und LC, hat sich die HPLC erwiesen. Sie hat bei geringem Probenbedarf eine hohe Empfindlichkeit, die Reaktionslösung kann, über ein pneumatisches Ventil gesteuert direkt auf die Säule gegeben werden, und die Detektion mittels eines UV/VIS-Detektors ist hinreichend genau. Man kann damit in der Photochemie bei Kenntnis der Ausgangskonzentration, der Lichtintensität und den Geräteparametern auch bei komplexen Reaktionen die Konzentration aller Reaktionspartner bestimmen (siehe Kap. 2.3). Soll diese Methode für thermische Reaktionen verwendet werden, muß sichergestellt sein, daß die Reaktion während der Trennung auf der Säule, nicht weiterläuft. Die Steuerung des Meßablaufs und die Chromatogrammspeicherung übernimmt

dabei der Rechner.

Ein weiteres empfindliches Verfahren zur Detektion ist die Fluoreszenz. Nachteilig daran ist, daß nur fluoreszierende Substanzen in ihrer Konzentrationsänderung verfolgt werden können. Hat man jedoch eine einfache Reaktion vorliegen, kann mit diesem Verfahren die Quantenausbeute direkt bestimmt werden. Vorteile des Verfahrens sind seine leichte Durchführbarkeit und die guten Steuerungsmöglichkeiten der Messung.

5.5 Programme

Die zur Versuchsdurchführung, Auswertung und Manuskripterstellung notwendigen Programme wurden auf dem in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Laborrechnersystem erstellt. Sie sind in unterschiedlichen Programmiersprachen geschrieben und bestehen nach dem in Kap. 5.3 vorgestellten Konzept aus einzelnen Modulen. Die wichtigsten Module und Programme sind im folgenden stichwortartig charakterisiert.

1. Programmodule

a.) Graphik:

DRAW	Zeichnen eines Vektors in absoluten Koordinaten
RDRAW	Zeichnen eines Vektors in relativen Koordinaten (es können jeweils Farbe, Strichart und Option schreibend/löschend gewählt werden)
MOVE	setzt den Ausgangspunkt eines Vektors
PARAM	Wahl der Bildschirmseite, Schaltung des Read-Modify-Write Modus, Schreibschutz für einzelne Farbebenen
PRINT	Ausgabe von Text
SIZE	Wahl der Größe, Lage und Farbe der Zeichen

b.) Auswertung:

ACHS	Zeichnet in vorgegebenen Bildausschnitt ein kartesisches Koordinatensystem mit optimierter Achseinteilung in Anwendereinheiten bei wählbaren Achsbeschriftungen und frei definierbarer Überschrift in beliebiger Farbe
FNSPLAU	Glättet äquidistante Messwerte nach dem SPLAUS-Algorithmus, ein zu übergebender Gewichtsparameter p bestimmt das Maß der Glättung (siehe auch Kap. 2.4.1)
MATINV	Matrixinversion mit doppelter Pivotsuche
LESE	Liest binär im Standarddatenformat gespeicherte

Spektren und wandelt diese in Gleitkommazahlen zur Weiterverarbeitung um

SPEICH Speichert Spektren binär in Standarddatenformat

SUMME Summiert schnell Elemente eines Zahlenarrays auf

c.) Textverarbeitung:

WANDLE Wandelt Klein- in Großbuchstaben zum Textvergleich

FNLANG Bestimmt die tatsächliche Länge einer Zeichenkette und steuert den Zeilenabstand bei Indizierung

FNCONV Kodiert Zeichen entsprechend den Druckmöglichkeiten des angeschlossenen Druckers um

FNBLOCK Errechnet Mikroschrittlänge für Proportionaldruck bei mikropositionierfähigen Druckern

2. Hilfsprogramme für Rechnerbetrieb

TEKTM Übertragungsprogramm von Tektronics 4051 BASIC-Tischrechner zu PDOS-System

TITR440 Übertragungsprogramm von Siemens TR 440 Großrechner zu PDOS-System mit Handshake

PORT Programm zur bidirektionellen Baudratekonvertierung über zwei serielle Schnittstellen

BTEFDC Gerätetreiber für Floppydisklaufwerke 5 1/4 " und 8 "

BT232 Gerätetreiber für Rechnerkopplung über serielle Schnittstelle (modifiziert)

BOOTN Start und Monitorprogramm (modifiziert)

FRMT Formattieren von 5 1/4 " und 8 " Disketten, ein- und doppelseitig bei wählbarem Interleave Faktor und automatischem Track-Interleave

3. Programme zur Spektrenverarbeitung

PLOTT Darstellung von Spektren auf Bildschirm und Plotter, Darstellung mehrerer Spektren überein-

ander, Ausschnittvergrößerung, Korrekturmöglichkeit mit exakter Zahlenangabe von Meßwert und Wellenlänge, Differenzbildung von Spektren, Umrechnen Transmission/Extinktion

SPLAUS Glättet Spektrenfolgen mit gleichem Gewichtsfaktor p (verwendet FNSPLAU-Modul)

SPESIM Simulation theoretischer Spektren über Gausskurven (siehe auch Kap. 2.4.2)

4. Programme zur Chromatographie

PLOTT:C Darstellung von Chromatogrammen auf Bildschirm und Plotter, Darstellung mehrerer Chromatogramme übereinander oder als dreidimensionale Darstellung nach hinten versetzt, Ausschnittvergrößerung, Korrekturmöglichkeit mit exakter Meßwert- und Retentionszeitangabe

CHROM Steuerprogramm zur Aufnahmen von Reaktionschromatogrammen bei Photoreaktionen mit der in Kap. 6.3 beschriebenen Meßanlage

CHROMPA Eingabeprogramm für Steuerparameter zur Chromatogrammaufnahme

5. Textverarbeitungsprogramme

PROP Druckprogramm zur Ausgabe in Proportionalschrift

6. Experimentelles

6.1 Geräteliste

Spektrometer

DMR 10, registrierendes Zweistrahlspektrometer (Fa. Zeiss) mit Rechnersteuerung [14]
optischer Vielkanalanalysator (Fa. Princeton Applied Research)

HPLC-Komponenten

Hochdruckpumpe Modell 600/200, Model 300 B (Fa. Gynkothek)
Niederdruck-Gradientenformer Model 250 B (Fa. Gynkothek)
UV/VIS-Detektor mit variabler Wellenlänge SP-4 (Fa. Gynkothek)
UV/VIS-Detektor Einstrahlphotometer PMQ II (Fa. Zeiss)
pneumatisch betätigtes Dreiwegventil NZ 191 (Fa. Gynkothek)
Steuerventile MODEL 7163 (Fa. Rheodyn) mit elektronischer Ansteuerschaltung (eigene Entwicklung)
Mitteldruckpumpe FMI RP G400 (Fa. Fluid Metering Inc.)
Säulen Typ SC 125 x 4,6 mit 5 μm ODS Hypersil (Fa. Gynkothek)

Laser

Stickstofflaser Spectroscan 10 (Fa. Molectron)
Excimeren-Laser EMG 101 mit Farbstoffresonator FL 2000 (Fa. Lambda Physik)

Lampen

Quecksilberlampen ST 75 (Fa. Haereus Original Hanau) mit Stromversorgung über programmierbares Gleichstromnetzgerät TN 300-600 (Fa. Heinzinger)
Quecksilberlampe HBO 500 (Fa. Osram) über Instituts Gleichspannungsversorgung 220 Volt (stabilisiert)

Metallinterferenzfilter

UV-PIL-Filter (Fa. Schott) diverse Wellenlängen

Rechner (siehe auch Kap. 5)

CPU-Platine (Fa. DF-Elektronik)
Speicher-Platine (eigene Entwicklung)
Floppy-Kontroller-Platine (Fa. DF-Elektronik)
I/O-Platine (eigene Entwicklung)
Videographik-Platine (Fa. MEN)
A/D-Wandler-Platine (Fa. TEP)
Videomonitor (Fa. Panasonic)
Floppy-Laufwerke 8" SA 800 (Fa. Shugart)
Floppy-Laufwerke 5 1/4" FD 55 G (Fa. TEAC)
Terminal-Platine VIDEO 4 (Fa. Krause Elektronik)
Terminal-Platine EUROVIC (Fa. Eltec)
Tastaturen (Fa. Rafi)
Plotter CX 4800 (Fa. ITOH)
Matrixdrucker FX80 (Fa. Epson)
Typenraddrucker F 40-10 (Fa. Binder)

6.2 Absorptionsmeßanlage für geräteexterne Bestrahlung im Umpumpbetrieb

Zur Durchführung von UV/VIS-spektroskopischen Messungen in Bestrahlungssystemen wie z.B. starken Lampen oder Lasern während ihres Betriebes wurde eine Umpumpapparatur konstruiert, die es ermöglicht Veränderungen der Absorption in Durchflußküvetten zu detektieren. Damit kann im laufenden Betrieb gemessen und durch geeignete Wahl der Schichtdicke der Durchflußküvette ein großer Konzentrationsbereich abgedeckt werden. Mit dieser Apparatur ist es möglich Laserfarbstoffe in Laserkonzentration (10^{-3} mol/l) direkt in Absorption zu vermessen. Um Verfälschungen der Meßwerte durch die Umwälzapparatur zu vermeiden, wurde darauf geachtet, daß alle verwendeten Materialien nicht durch die Lösungsmittel (Methanol, n-Hexan, Ethylenglykol) angegriffen werden. Es wurden Schlauchverbindungen aus Teflon, Quarzdurchflußküvetten und ein Pumpenkopf aus Keramikmaterial verwendet. Auch an die Dichtigkeit der Apparatur wurden hohe Anforderungen gestellt, da oft eine Versuchsdauer von mehreren Tagen bis Wochen erforderlich war. Des weiteren wurde darauf geachtet, daß die Umlaufapparatur selbst nur ein geringes Volumen (mit 5m Teflonschlauch ca. 3ml) hat, um die Meßdauer nicht zu verlängern. Mit dieser Anordnung konnte eine Umwälzgeschwindigkeit von ca. 1,5 ml/min erreicht werden. Die Umwälzgeschwindigkeit ist variabel und wurde so gewählt, daß im Betrieb keine Dampfblasen im Lösungsmittel auftraten. Die Pumpe wurde im Saugbetrieb gefahren, um bei eventuellen Verunreinigungen und einem Verstopfen der Ableitungskapillaren ein Platzen der Durchflußküvette zu vermeiden.

Als kontinuierliche monochromatische Lichtquellen dienten Quecksilberlinienlampen mit hochstabiler, geregelter Stromversorgung in Verbindung mit schmalbandigen Metallinterferenzfiltern. Für nicht zu eng benachbarte Quecksilberlinien liefert diese Anordnung hinreichend monochromatisches Licht in ausreichender Intensität. Durch eine Quarzlinse kann man eine

annähernd parallele Ausleuchtung der Küvette, die als Reaktor dient, erhalten.

Der Meßablauf wurde über einen TM 990 Mikroprozessor (siehe Kap. 5.4) gesteuert [11]. Dieser Mikrocomputer kontrolliert das Spektrometer, den Laser bzw. einen Photoverschluß und speichert die Meßdaten in wählbarem Format auf Magnetband. Ein Blockschaltbild einer solchen Anlage ist in Abb. 6.1 dargestellt. Ein ähnlicher Aufbau für Lasermessungen ist in Abb. 6.2 gezeigt. In diesem Fall wird die pulsförmige Lichtquelle des Primärlasers vom Mikroprozessor getriggert und vor der eigentlichen Absorptionsmessung eine Dunkelphase eingeschoben. Diese Phase ist in ihrer Länge variabel und dient dazu, einen Konzentrationsausgleich zwischen gerade bestrahlter und im Umlauf befindlicher Reaktionslösung herzustellen.

In einer weiteren Anordnung wurde auch der Farbstofflaserpuls mittels eines optischen Vielkanalanalysators (OMA) mitgemessen. Hierbei übernahm dieser die Auslösung des Laserpulses und die Speicherung der Emissionsspektren, während die Absorptionsmessanlage die Übernahme der Emissionsspektren auslöste und die Registrierung der Absorptionsspektren übernahm [12]. Ein Blockschaltbild dieser Anlage ist in Abb. 6.3.

Abbildung 6.1 Umpumpapparatur mit HBO 500

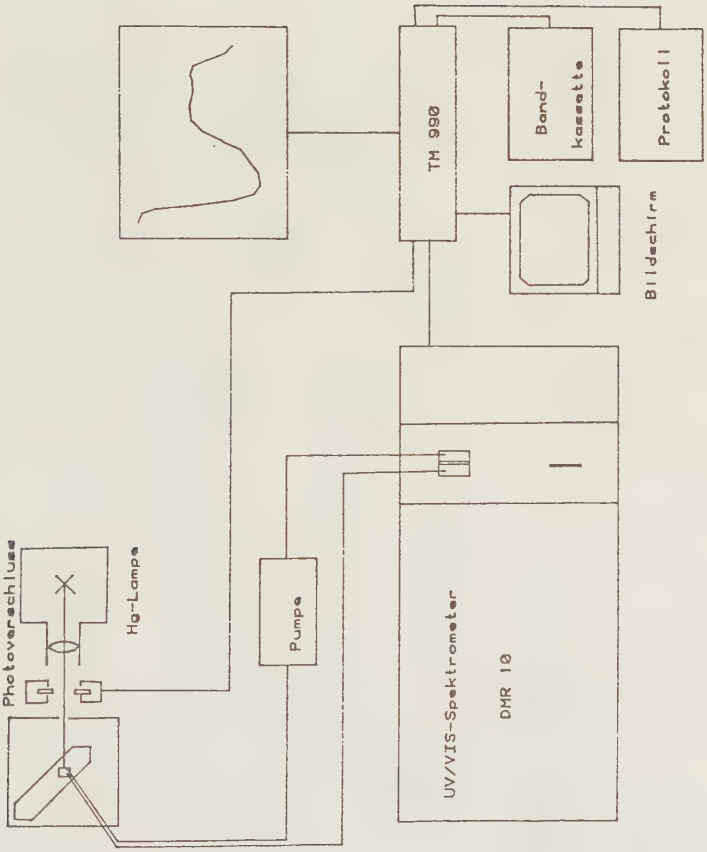


Abbildung 6.2 Umpumpapparatur mit Stickstofflaser

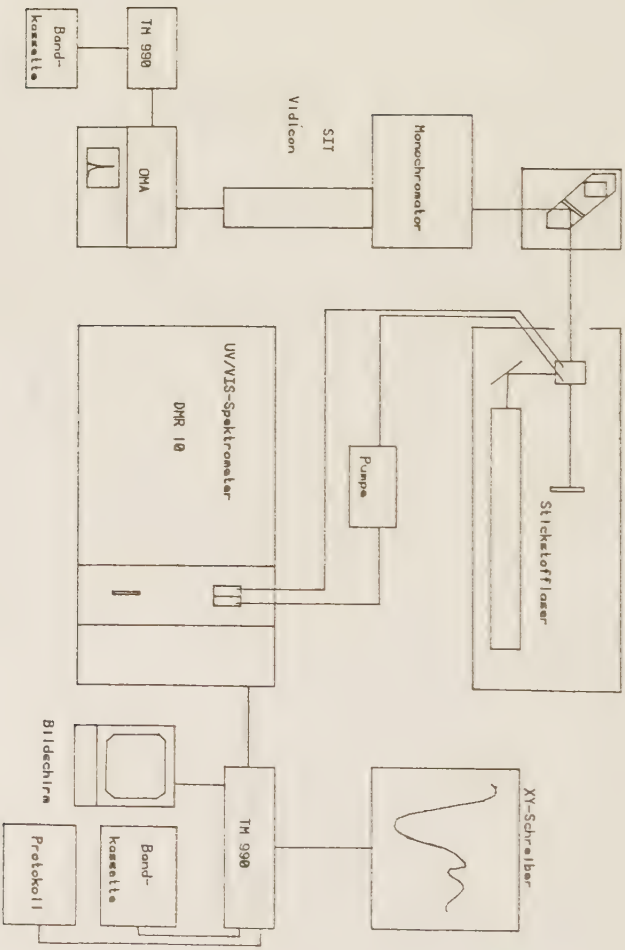
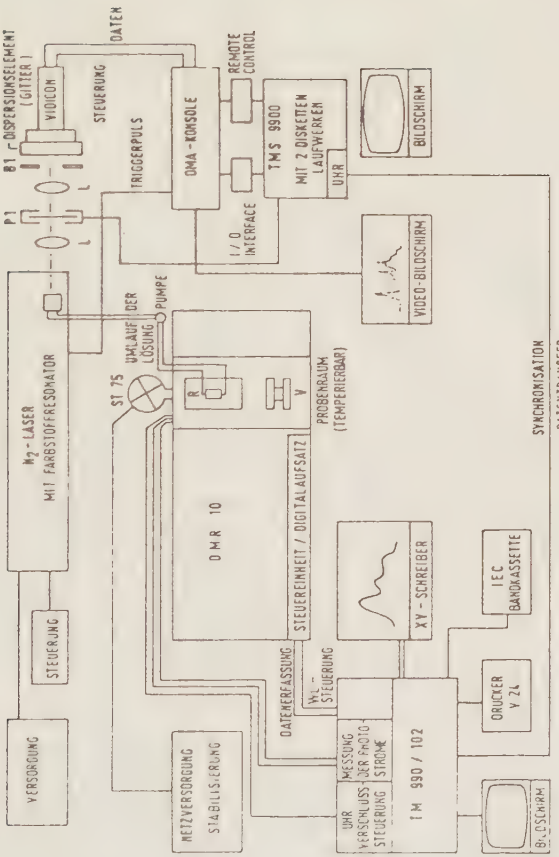


Abbildung 6.3 Umpumpapparatur mit Laser und OMA



6.3 HPLC-Meßanlage zur automatischen Chromatogrammaufnahme und -speicherung

Um einen Reaktionsablauf mittels Chromatographie verfolgen zu können, müssen gewisse Anforderungen an die Meßanlage gestellt werden :

- die Probenmenge, die ja im Gegensatz zu spektroskopischen Messungen, dem Reaktionskreislauf entnommen wird, sollte möglichst gering sein (siehe auch Kap. 2.3),
- die Probennahme sollte zu definierten Reaktionszeitpunkten in unterschiedlichen Abständen erfolgen und
- die Chromatogramme sollten zur nachträglichen Auswertung auf einem Datenträger gespeichert werden können.

Dazu wurde eine Anlage mit zwei Kreisläufen aufgebaut. Bei dieser wird im Primärkreislauf die Reaktionslösung mit einer Mitteldruckkolbenpumpe - dafür sind auch die in Kap. 6.2 erwähnten Anforderungen bezüglich des Pumpen- und Schlauchmaterials einzuhalten - durch ein Dreiwegeventil gepumpt und wieder dem Reaktor zugeführt. Dieses pneumatisch betätigte, elektromagnetisch gesteuerte Ventil kann vom angeschlossenen Rechner geschaltet und so eine Probenaufgabe erreicht werden. Das Probenaufgabevolumen kann durch Auswechseln einer Probenschleife im Bereich von 2 - 100 μl variiert werden. Der Sekundärkreis ist der Hochdruckkreis; er besteht aus einer Konstantflußpumpe, der Trennsäule und einem UV/VIS-Detektor variabler Wellenlänge. Die Anlage ist schematisch in Abb. 6.4 gezeigt. Die Bestrahlungsanlage ist dabei analog zu der in Kap. 6.2 beschriebenen Apparatur.

Die gesammte Steuerung der Analage übernimmt der in Abb. 6.5 als Blockdiagramm gezeigte Rechner. Damit ist es möglich das Chromatogramm in wählbaren Zeitabständen mit einer Auflösung von 12 Bit (siehe Kap. 5.1) abzutasten, auf einer Videographik dazustellen und auf Floppy-Disk zu speichern. Die einmal so aufgenommenen Chromatogramme können dann nachträglich mit den unterschiedlichsten Programmen in Ausschnitten dargestellt, ge-

plottet, korrigiert und ausgewertet werden.

Abbildung 6.4 HPLC-Meß- und Bestrahlungsapparatur

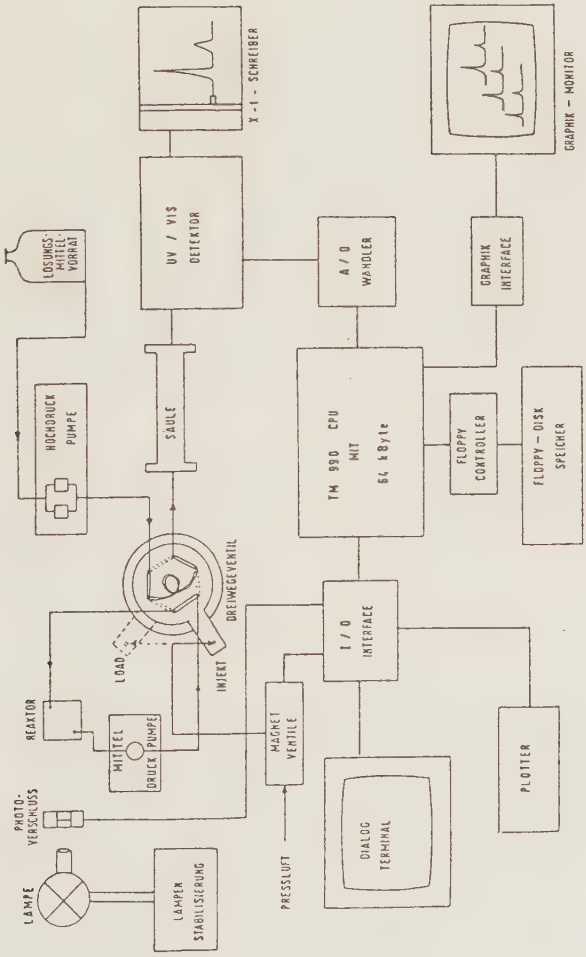
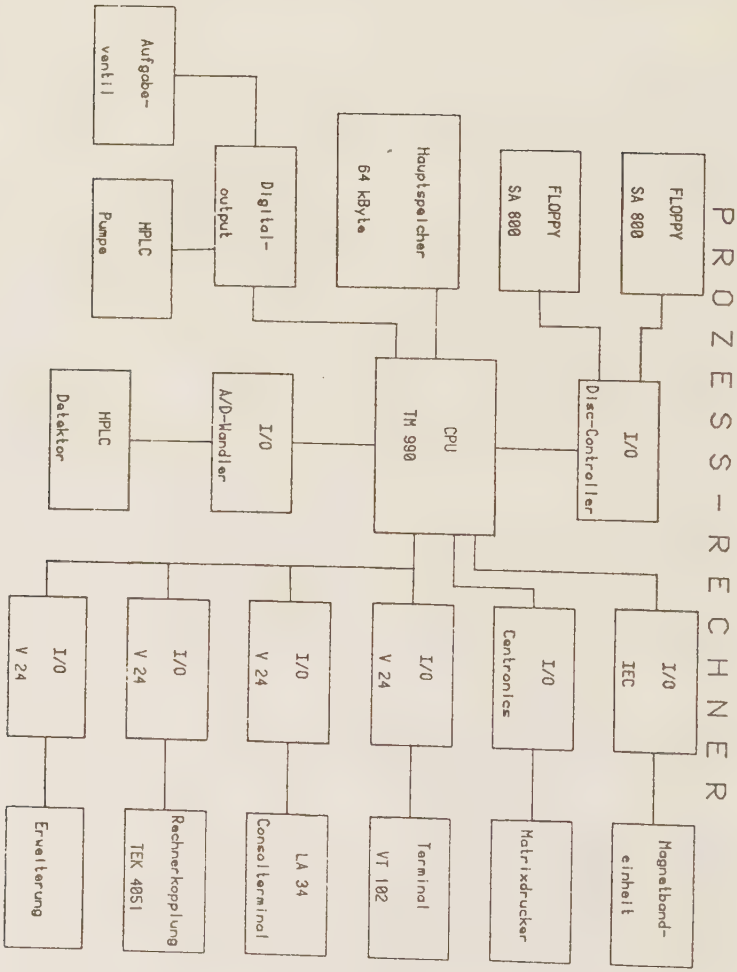


Abbildung 6.5 Blockdiagramm Steuerrechner



6.4 Stabilität des Primärlasers

Die Ausgangsintensität der Laserpulse konnte mit den vorhandenen Meßgeräten leider nicht direkt gemessen werden. Wegen der Kürze der Laserpulse und ihrer hohen Intensität sind dazu Meßaufnehmer erforderlich, die sehr schnell reagieren und über einen ausreichend großen Meßbereich linear sind. Vorversuche mit Photodioden und einem 125 MHz Speicheroszilloskop haben gezeigt, daß eine solche Messung indirekt durch Ausblendung eines Bruchteils der Strahlung möglich ist. Allerdings war die Zeitauflösung bei dem getesteten Speicheroszilloskop noch zu gering, um ausreichend präzise den Intensitätsverlauf des Laseranregungsimpulses messen zu können. Wichtig für ein geeignetes Meßverfahren ist, daß der lichtempfindliche Empfänger nicht übersteuert wird und eine zur Wiedergabe des zeitlichen Verlaufs ausreichend kurze Signalanstiegszeit besitzt. Ideal wäre, wenn über ein geeignetes schnelles Meßgerät, das Integral über die Impulsdauer erhalten werden könnte. Damit könnten dann die ebenfalls gemessenen Farbstofflaserausgangspulse normiert werden.

Da, wie gesagt, eine geeignete Apparatur nicht zur Verfügung stand, wurde eine indirekte Überprüfung mittels des hochstabilen Laserfarbstoffes Rhodamin-6G vorgenommen. Bei diesem Farbstoff kann davon ausgegangen werden, daß er sich unter den gewählten Bedingungen praktisch nicht zersetzt. Die damit gemessenen Schwankungen bzw. Abnahmen der Laserleistung sind damit direkt auf ein Schwanken bzw. eine Leistungsabnahme des Primärlasers zurückzuführen. Gemessen wurde dabei die spektrale Verteilung eines Bruchteils des Farbstofflaserausgangspulses mit einem optischen Vielkanalanalysator. Die über das "Spektrum" des Pulses aufsummierte Intensität in Abhängigkeit von der Blitzzahl sind in Abb. 6.6 für einen Stickstofflaser mit einer mittleren Pulsenergie von etwa 5 mJ/Puls und für einen Excimerenlaser bei Betrieb mit Xenonchlorid in Abb 6.7 gezeigt. Man kann deutlich erkennen, daß die gemessenen Schwankungen

für eine präzise photochemische Reaktionsaufklärung zu groß sind. Einzig eine Mittelung über eine Reihe von Pulsen verspricht, auf Grund der geringen Langzeitschwankungen brauchbare Ergebnisse.

Abbildung 6.6 Laserstabilität Stickstofflaser

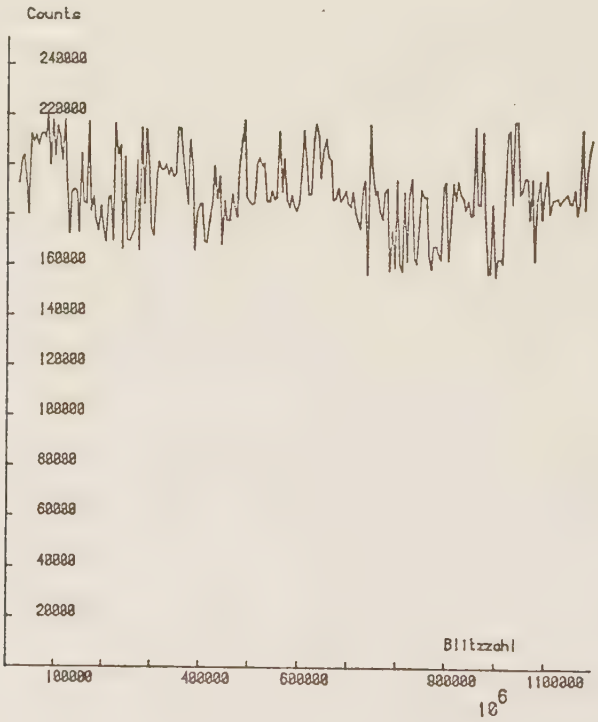
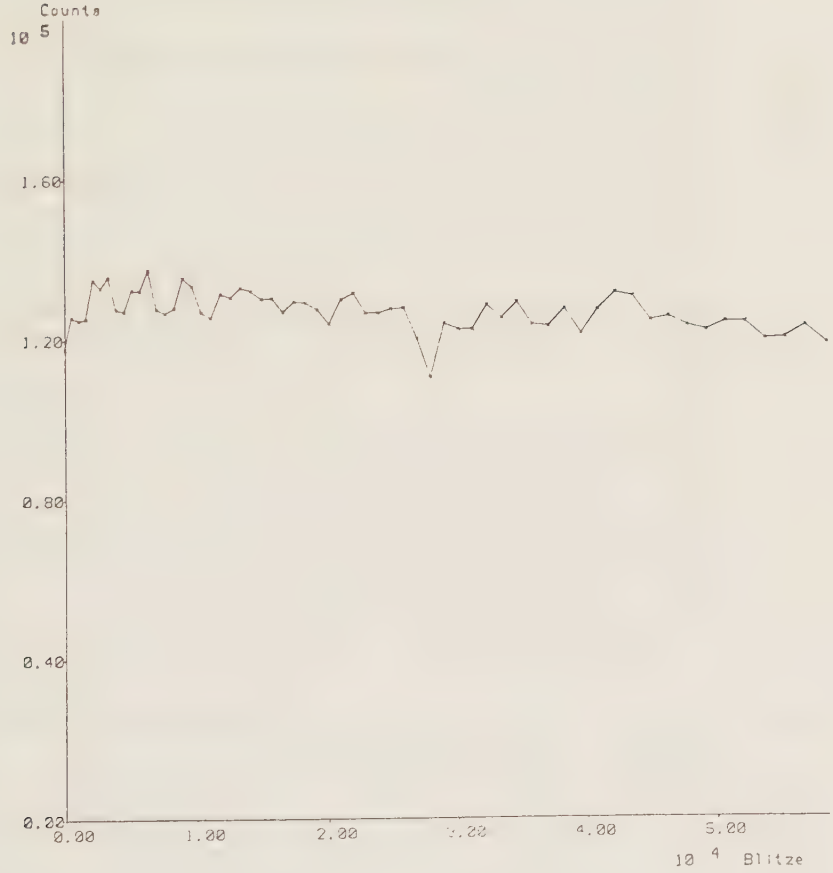


Abbildung 6.7 Laserstabilität Excimerlaser



7. Literatur

1.) G. Gauglitz, Praktische Spektroskopie, Attempto Verlag, Tübingen (1983)

2.) H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf (1974)

3.) T. Klink, Diplomarbeit, Tübingen (1980)

4.) A. Savitzky, M. J. E. Golay, Anal. Chem. 36, 1627 (1964)

5.) H. Späth, Algorithmen für elementare Ausgleichsmodelle, R. Oldenburg Verlag, München Wien (1973)

6.) H. Späth, Spline-Algorithmen zur Konstruktion glatter Kurven und Flächen, R. Oldenburg Verlag, München Wien (1973)

7.) G. Jordan-Engeln, F. Reutter, Formelsammlung zur Numerischen Mathematik mit Standard-FORTRAN-Programmen, Bibliographisches Institut AG, Mannheim (1981)

8.) G. Engeln-Müllges, F. Reutter, Formelsammlung zur Numerischen Mathematik mit BASIC-Programmen, Bibliographisches Institut AG, Zürich (1983)

9.) H. G. Zachmann, Mathematik für Chemiker, Verlag Chemie Weinheim (1972)

10.) R. Zurmühl, Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, Springer, Berlin (1953)

11.) G. Gauglitz, T. Klink, A. Lorch, 13. Spektrometertagung, Walter de Gruyter & Co., Berlin New York (1981)

12.) E. Friz, G. Gauglitz, T. Klink, A. Lorch, Comp. Enh. Spectr. 1, 49 (1983)

13.) G. Gauglitz, T. Klink und W. Schmid, Fresenius Z. Anal. Chem. 318, 296 (1984)

14.) G. Gauglitz, T. Klink und A. Lorch, Anal. Chem., im Druck

15.) M. Sumitani, N. Nakashima and K. Yoshihara, Chem. Phys.

Lett. 68, 255 (1979)

16.) R. Kretschmer, Dissertation Tübingen (1972)

17.) A. Lorch, Dissertation Tübingen (1980)

L E B E N S L A U F

2.März 1953	geboren in Plettenberg/Westfalen als Sohn des Richters Dr. jur. K. Klink und seiner Ehefrau Margarete, geb. Berges
1960 - 1964	Besuch der Grundschule in Reutlingen
April 1964	Besuch des Friedrich-List-Gymnasiums in Reutlingen
Juni 1972	Abitur
WS 1972/73	Beginn des Chemiestudiums an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
Oktober 1973 - Januar 1975	Zivildienst in der Medizinischen Klinik in Tübingen
Februar 1976	Vordiplom Chemie
März 1979	mündliche Diplomhauptprüfung
Mai 1979	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Mauser am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie in Tübingen über das Thema "Untersuchung photochemischer Reaktionen mit Hilfe von Derivativspektroskopie"
Februar 1980	Diplom
April 1980	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. G. Gauglitz in Tübingen am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie in Tübingen über das Thema "Vorteile der mikroprozessorgesteuerten HPLC bei photokinetischen Untersuchungen"

Meine akademischen Lehrer waren:

Bayer, Braun, Brendle, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Kemmler-Sack, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, E. Müller, Mutter, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Pracht, Rüdorff, Rundel, Seelig, Strähle, Suhr, Viebahn, Zeil.

Druck und Verarbeitung: Diesterhaupt Druck Darmstadt Tel. 06151/21353